

Infrarotspektroskopische Identitätskontrolle von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten und von bei der Herstellung und Verarbeitung von PVC-Plastisolen verwendeten Additiven

Vom
Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

von
Alfred Schlachter

aus
Berveni/Rumänien

Referent: **Prof. Dr. Karl Molt**
Korreferent: **Prof. Dr. Christian Mayer**
Tag der mündlichen Prüfung: **21. Juni 2006**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2001 bis März 2006 im Fachgebiet Instrumentelle Analytik an der Universität Duisburg-Essen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Molt angefertigt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand aus einem Drittmittelprojekt an der Universität Duisburg-Essen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Karl Molt, dem ich für die Stellung des interessanten projektbezogenen Themas, für seine stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit und für die konstruktiven und wertvollen Diskussionen sehr herzlich danke.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Mayer für die Übernahme des Korreferates.

Bedanken möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Dr. Wolfgang Sutter für seine guten Empfehlungen bei meiner Suche nach einem geeigneten und interessanten Forschungsbereich.

Herrn Dipl. Ing. J. Haasler (Firma Verseidag-Indutex, Krefeld) danke ich herzlich für die Förderung des Projektes.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Edward Dobnik von der Firma Verseidag-Indutex, Krefeld, für die intensive und erfolgreiche wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Jochen Knecht von der Firma Büchi wird für die sehr hilfreiche Überlassung eines NIR-Spektrometers einschließlich der NIRCAL-Software gedankt.

Bei allen Mitarbeitern des Fachbereichs Instrumentelle Analytik möchte ich mich für die freundliche Atmosphäre und tatkräftige Unterstützung herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die die Richtigkeit meiner Entscheidungen nie bezweifelt haben und mir immer mit ganzen Herzen beistanden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	7
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	IR/NIR-Spektroskopie	10
2.2	Chemometrie	16
2.2.1	Hauptkomponentenanalyse (PCA)	16
2.2.2	Berechnung der Ähnlichkeit von Spektren	19
2.3	PVC	20
2.3.1	Eigenschaften	21
2.3.2	Herstellungsverfahren	27
2.3.2.1	Suspensionspolymerisation	29
2.3.2.2	Emulsionspolymerisation	32
2.3.2.3	Mikrosuspensionspolymerisation	35
2.3.2.4	Massepolymerisation	36
2.4	Additive für die Herstellung und Verarbeitung von PVC-Plastisolen . .	38
2.4.1	Weichmacher	39

2.4.1.1	Phthalat-Weichmacher	40
2.4.1.2	Polyester-Weichmacher	43
2.4.1.3	Phosphat-Weichmacher	43
2.4.1.4	Epoxidierte Pflanzenöle	45
2.4.2	Anorganische Additive	45
2.4.2.1	Füllstoffe	45
2.4.2.2	Flammschutzmittel	48
2.4.2.3	Farbmittel	50
2.4.3	Haftvermittler	52
3	Stand der Literatur	55
3.1	Infrarotspektroskopische Untersuchungen von PVC	56
3.2	Infrarotspektroskopische Untersuchungen von bei der PVC-Verarbeitung verwendeten Additiven	58
4	Experimenteller Teil	63
4.1	Gerätebeschreibung	63
4.1.1	Spectrum-One Spektrometer	64
4.1.1.1	Diamant-ATR-Technik	66
4.1.1.2	Diffuse-Reflexions-Technik	69
4.1.2	NIRVIS Spektrometer	71
4.1.3	METRINIR Spektrometer	73
4.2	Beschreibung des Messvorgangs	75

4.2.1	Messung mit dem Spectrum-One Spektrometer	75
4.2.1.1	Messung mit der Diamant-ATR-Einheit	75
4.2.1.2	Messung mit der Diffuse-Reflexions-Einheit	76
4.2.2	Messung mit dem NIRVIS Spektrometer	78
4.2.2.1	Messungen im Küvettenkanal	79
4.2.2.2	Messungen mit der Reflexionssonde	79
4.2.2.3	Messungen mit dem Transflexionsmesskopf	80
4.2.3	Messung mit dem METRINIR Spektrometer	80
4.3	Verwendete Software und Auswertemethoden	82
4.3.1	NIRCAL V 3.0 (BÜCHI; NIR)	82
4.3.2	QUIRA	88
4.3.3	PQS (METRIKA; NIR)	95
5	Ergebnisse und Diskussion	98
5.1	Identitätskontrolle von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten	99
5.1.1	Vergleich zwischen Nahem und Mittlerem Infrarot	99
5.1.1.1	Clusteranalyse im Nahen Infrarot	100
5.1.1.2	Clusteranalyse im Mittleren Infrarot	105
5.1.1.3	Schlussfolgerung	115
5.1.2	Identitätskontrolle von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten mit Hilfe der Diffuse-Reflexions-Technik	116
5.1.2.1	Anlegen von Bibliotheksspektren	116

5.1.2.2	Grenzwert für die Identifizierung als PVC	123
5.1.2.3	Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen PVC-Sorten	123
5.1.2.4	Identifizierungsverfahren	143
5.1.2.5	Überprüfung der Bibliothekskalibration	144
5.1.3	Identitätskontrolle der unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik	146
5.1.3.1	Anlegen von Bibliotheksspektren	146
5.1.3.2	Grenzwert für die Identifizierung als PVC	151
5.1.3.3	Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen PVC-Sorten	151
5.1.3.4	Identifizierungsverfahren	167
5.1.3.5	Überprüfung der Bibliothekskalibration	167
5.2	Identitätskontrolle der unterschiedlichen Weichmacher	169
5.2.1	Clusteranalyse der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten	171
5.2.1.1	Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Nahen Infrarot	171
5.2.1.2	Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Middle- ren Infrarot	175
5.2.2	Bibliothekskalibration	179
5.2.2.1	Anlegen von Bibliotheksspektren	179
5.2.2.2	Grenzwerte für die Identifizierung des Weichmacher- Grundtyps	184

5.2.2.3	Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten	186
5.2.2.4	Identifizierungsverfahren	202
5.2.2.5	Überprüfung der Bibliothekskalibration	204
5.3	Identitätskontrolle der unterschiedlichen anorganischen Additive	205
5.3.1	Clusteranalyse der unterschiedlichen anorganischen Additive . .	207
5.3.1.1	Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Nahen Infrarot	207
5.3.1.2	Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Mittleren Infrarot	210
5.3.2	Bibliothekskalibration	213
5.3.2.1	Anlegen von Bibliotheksspektren	213
5.3.2.2	Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten	217
5.3.2.3	Identifizierungsverfahren	229
5.3.2.4	Überprüfung der Bibliothekskalibration	230
5.4	Identitätskontrolle der unterschiedlichen Haftvermittler	231
5.4.1	Clusteranalyse der unterschiedlichen Haftvermittler	232
5.4.1.1	Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Nahen Infrarot	232
5.4.1.2	Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Mittleren Infrarot	235
5.4.2	Bibliothekskalibration	238
5.4.2.1	Anlegen von Bibliotheksspektren	238

5.4.2.2	Grenzwert für die Identifizierung als Isocyanat-Haftvermittler	240
5.4.2.3	Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen Haftvermittler	241
5.4.2.4	Identifizierungsverfahren	248
5.4.2.5	Überprüfung der Bibliothekskalibration	248
6	Zusammenfassung	250

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Infrarotspektroskopie hat sich in den vergangenen Jahren zu einer Standardmethode in der instrumentellen analytischen Chemie entwickelt und auch im industriellen Umfeld zunehmend an Bedeutung gewonnen. Sie steht gleichrangig neben Kernresonanz-Spektroskopie (NMR), Massenspektrometrie (MS) und Ultraviolett-Spektroskopie (UV). Insbesondere die Einführung der Fourier-Transform-Technik hat dazu beigetragen, dass die IR-Spektroskopie universell, zuverlässig und schnell Ergebnisse liefert. Im Grundschwingungsbereich (Mittleren Infrarot) kann sie Aussagen über Strukturgruppen der Moleküle, wie z.B. über Anwesenheit oder Abwesenheit von Carbonylgruppen, Hydroxidgruppen, Aminogruppen, Nitrilen, aber auch von Doppelbindungen, Aromaten und anderen Gruppen liefern, die mit anderen Methoden weit schwieriger oder gar nicht nachweisbar sind.

Die IR-Spektroskopie ist qualitativ und mit moderner Gerätetechnik weitgehend auch quantitativ einsetzbar. Eine Kopplung mit den unterschiedlichen Chromatographiemethoden erweitert ihren Anwendungsspielraum noch beträchtlich. Hinzu kommen noch diverse Präparationstechniken, die individuell für jede Aufgabe gewählt werden können. Je nach Art und Konsistenz der Proben kann zur Aufnahme von Infrarot-Spektren auf verschiedene Messanordnungen zurückgegriffen werden. Sie basieren auf den Prinzipien der Transmission, Transflexion, diffusen Reflexion, gerichteten Reflexion und abgeschwächten Totalreflexion. Für die Reflexions-Techniken zum Beispiel sind keinerlei Probenpräparationen nötig und die benötigte Probenmenge ist sehr gering. Pulverförmige Substanzen z.B. lassen sich so direkt vermessen.

Aufgrund dieser Vorteile eignet sich die Infrarot-Spektroskopie optimal für eine Charakterisierung der unterschiedlichsten chemischen Roh- und Grundstoffe. Auch eine be-

triebliche Identitätskontrolle vor dem Produktionsprozess ist schnell und einfach durchzuführen. Dies ist insbesondere dort interessant, wo viele verschiedene Rohstoffe von unterschiedlichster Qualität und Herkunft bzw. Herstellung Verwendung finden.

Die Identitätskontrolle (Verwechslungsprüfung) der in einem Produktionsprozess eingesetzten Rohstoffe ist naturgemäß sehr wichtig, und z.B. im pharmazeutischen Bereich inzwischen auch gesetzlich vorgeschrieben. Die qualitative und quantitative Analyse von Stoffen und Stoffgemischen im Wareneingang und von fertigen Produkten beim Warenausgang stellen heute wesentliche Anwendungsgebiete der Infrarot-Spektroskopie dar. Betriebsnähere Anwendungen sind noch die Inline- oder Online-Prozesskontrolle. Dabei liefert die Infrarot-Spektroskopie quantitative Aussagen für die Steuerung eines chemischen Prozesses und macht es möglich, auf Änderungen und Störungen schnell reagieren zu können.

Bei der Erstellung eines infrarotspektroskopischen Modells für die quantitative Analyse, aber auch für die Identitätskontrolle ist die Kalibration ein wichtiger Teil. Die Kalibration beinhaltet die Aufstellung eines chemometrischen Zusammenhangs zwischen den Referenzspektren (Spektren von Standards) und der zu kalibrierenden Eigenschaft. Als erstes sind Referenzspektren in ausreichender Zahl erforderlich, und sie müssen so ausgewählt werden, dass die später bei den Analysenproben zu erwartende Varianz der Eigenschaften im Kalibrationsmodell abgedeckt ist. Für die Identitätskontrolle muss dabei eine Spektrenbibliothek mit Referenzspektren aller später zu prüfenden Rohstoffe angelegt werden. Nach Erstellung der Kalibration ist auf alle Fälle eine Validierungsphase anzuschließen, in der überprüft wird, ob mit Referenzsubstanzen, die in der Kalibration nicht erhalten sind, das erwartete Ergebnis erzielt wird.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, ob eine eindeutige infrarotspektroskopische qualitative Analyse (Identitätskontrolle) von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten und von bei der Herstellung und Verarbeitung von PVC-Plastisolen verwendeten Additiven machbar ist. Darüber hinaus sollte im Rahmen dieser Fragestellung geklärt werden, welcher Infrarot-Bereich, das Mittlere Infrarot oder das Nahe Infrarot, der geeigneteste ist, und mit welcher Mess- bzw. Präparationstechnik man die besten Ergebnisse erzielen kann.

Für die Aufnahme der Spektren wurden bei pulverförmigen Proben im Bereich des Mittleren Infrarots die Diamant-ATR-Technik und die Diffuse-Reflexions-Technik und im Bereich des Nahen Infrarots die Diffuse-Reflexions-Technik mit einer Reflexionssonde, bei flüssigen Proben im Bereich des Mittleren-Infrarots wiederum die Diamant-

ATR-Technik und im Bereich des Nahen-Infrarots die Transmissions-Technik mit einer Quarzküvette und die Transflexions-Technik eingesetzt.

Mit Hilfe der aufgenommenen Spektren sollten die Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten unterschiedlicher Stoffklassen herausgearbeitet und dargestellt werden. Anschließend sollten die enthaltenen Spektren chemometrisch qualitativ ausgewertet werden. Hierbei wurde eine Clusteranalyse basierend auf der PCA-Methode (principal component analysis) mit passender Spektrenvorbehandlung und Wellenzahlselektion für jede Stoffklassen ausgearbeitet. An Hand der Ergebnisse sollte die geeignetste Infrarot-Messtechnik ausgewählt werden.

Die nächste Aufgabe bestand darin ein Identitätskontroll-Modell der unterschiedlichen PVC-Sorten für das als geeignetster Spektralbereich ausgewählte Mittlere Infrarot aufzustellen. Hierbei wurde mit zwei unterschiedlichen Messtechniken gearbeitet, nämlich der Diffuse-Reflexions- und der Diamant-ATR-Technik, wobei jeweils eine Spektrenbibliothek zum Zwecke der automatisierten Identitätskontrolle unterschiedlich hergestellter PVC-Sorten erstellt werden musste. Sieben unterschiedliche PVC-Sorten mit 79 Proben standen dafür zur Verfügung. Die Proben stammten von drei verschiedenen Herstellern: Solvin, Vestolit und Vinnolit. Im ersten Schritt sollten die Spektren aufgenommen werden, und dann sollte untersucht werden, wie sich eventuelle spektrale Unterschiede am besten für eine Identifizierung nutzen lassen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen sollte ein charakteristischer Wellenzahlbereich für jede einzelne PVC-Sorte festgelegt werden. Auf diese Weise sollte ein Modell aufgestellt werden, mit dem es möglich ist, alle anfallenden PVC-Proben eindeutig zu identifizieren. Um dies zu erreichen wurden über ein rechnerisches Vergleichsverfahren die Spektren von Kalibrationsproben mit den Referenzspektren einer im Rahmen der Arbeit erstellten Spektrenbibliothek in dem für jede Sorte charakteristischen Wellenzahlbereich verglichen, um somit Grenzwerte für eine Identifizierung zu erhalten. Die enthaltenen Grenzwerte wurden anschließend ins Identitätskontroll-Modell eingebaut.

Abschließend sollte zur Überprüfung der Funktionalität des Modells eine Test-Phase an Hand noch nicht vermessener Validationsproben erfolgen.

Als dritte Aufgabe sollte die IR-spektroskopische Identitätskontrolle auch auf sonstige bei der Herstellung und Verarbeitung von PVC-Plastisolen vorkommende Stoffklassen angewendet und entsprechende Modelle aufgestellt werden. Ziel war dabei die allgemeine Anwendbarkeit einer derart entwickelten IR-spektroskopischen Methode für die Identitätskontrolle von Rohstoffen in einem Betrieb, der PVC-Plastisole herstellt, um damit Textilien zu beschichten.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 IR/NIR-Spektroskopie

Die physikalische Grundlage der Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen IR-Strahlung mit Molekülen. Die Moleküle werden dabei in Schwingungen und Rotationen versetzt. Bei bestimmten Frequenzen tritt Resonanz auf, und dabei wird eine Strahlungsabsorption beobachtet. In einem Spektrum wird diese Strahlungsabsorption der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge oder deren reziproken Wert (Wellenzahl, cm^{-1}) dargestellt. Die Lage der Absorptionsbanden lässt sich bei der Spektreninterpretation den Schwingungen einzelner funktioneller Gruppen im Molekül zuordnen [17]. In dieser Arbeit werden zwei Techniken genutzt: die IR-Spektroskopie und die NIR-Spektroskopie.

Der gesamte IR-Bereich umfasst die Wellenlängen von $0,78 \mu\text{m}$ bis 1 mm . Aufgrund verschiedener Anwendungsbereiche unterscheidet man zwischen dem langwelligen Bereich von 200 cm^{-1} bis 10 cm^{-1} , als Fernes Infrarot (FIR) bezeichnet, dem Mittleren Infrarot von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} (MIR) und dem Nahen Infrarot von 12800 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} (NIR) [8].

Im Mittleren Infrarot (MIR) werden im Wesentlichen die Grundschrwingungen eines Moleküls im Form von Streck- und Biegeschwingungen angeregt und rufen mehr oder weniger intensive Absorptionsbanden hervor. Diese lassen sich recht einfach qualitativ wie auch quantitativ auswerten.

Voraussetzung für eine Wechselwirkung mit der Infrarot Strahlung ist eine Änderung

des Dipolmomentes des Moleküls während der entsprechenden Normalschwingung [17]. Schwingungen mit denen keine Dipolmomentänderung verbunden ist, sind IR-inaktiv.

Abbildung 2.1 zeigt die Schwingungsarten einer Methylen-Gruppe. Bei mehratomigen Molekülen sind immer mehrere Bindungen von einem Schwingungsvorgang betroffen. Solche Schwingungsmoden nennen wir auch Normalschwingungen. In diesem einfachen Beispiel existieren schon sechs verschiedene Normalschwingungen. Zwei davon sind Streckschwingungen: die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung (a und b), vier sind Biegeschwingungen: eine Deformationsschwingung δ (c), eine Kipp-schwingung ρ (d), eine Torsionsschwingung τ (e) und eine Nickschwingung ω (f).

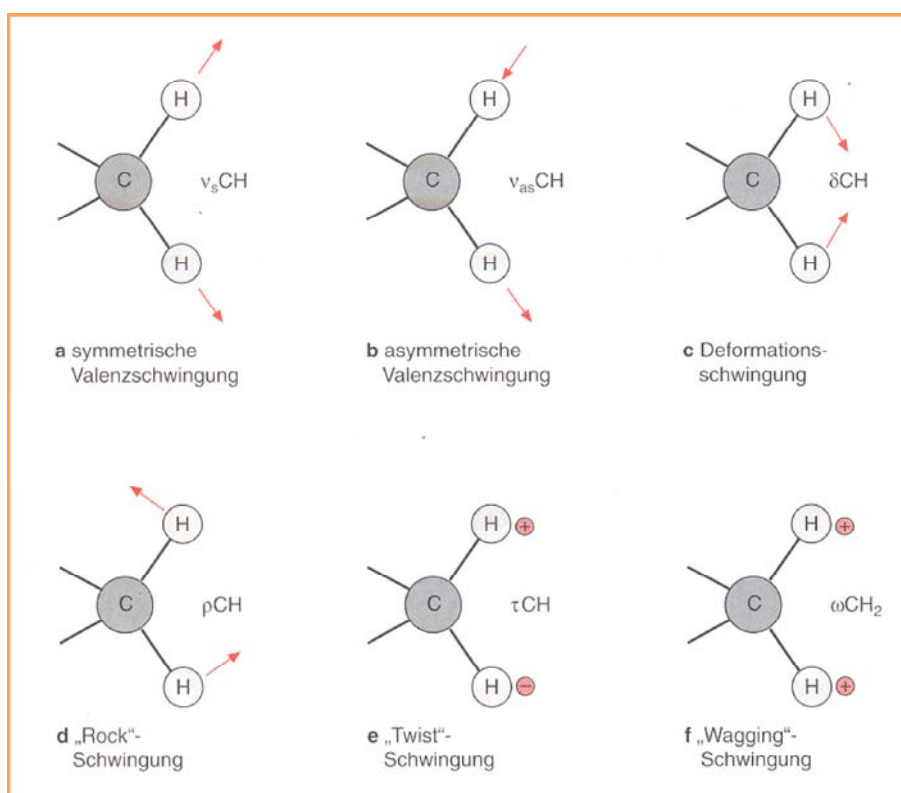
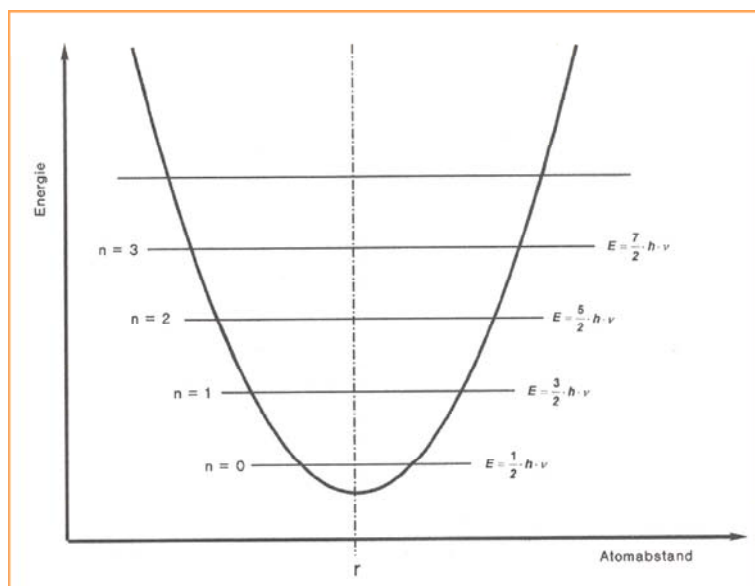


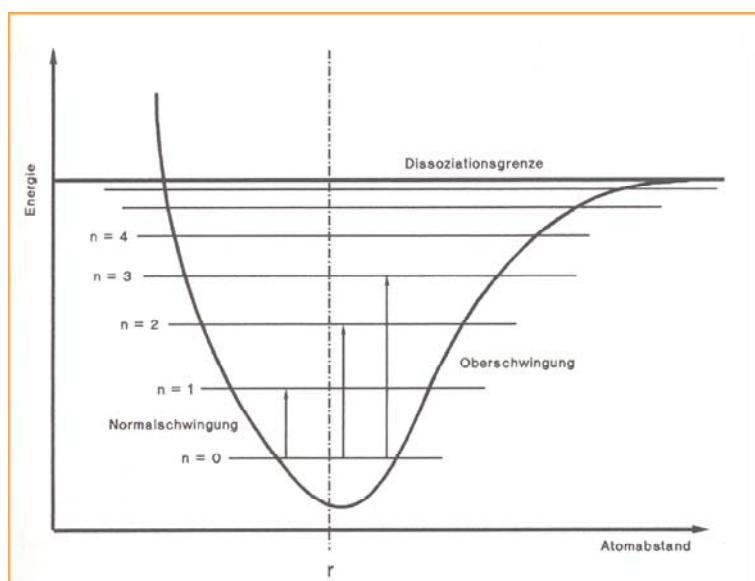
Abbildung 2.1: Schwingungsmöglichkeiten einer CH_2 -Gruppe [8].

Die Schwingungszustände eines Moleküls lassen sich am leichtesten an einem zweiatomigen Molekül verfolgen und als erste Annäherung mit dem Model des harmonischen Oszillators beschreiben.

Die Frequenz einer harmonische Schwingung wird mit der Gleichung 2.1 beschrieben [2].



(a)



(b)

Abbildung 2.2: Diagramme der potentiellen Energie beim harmonischen Oszillator (a) und beim anharmonischen Oszillator (b) [2]

$$\nu_{schw} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.1)$$

- ν_{schw} - Frequenz der harmonischen Schwingung;
- k - Kraftkonstante (ein Maß der Bindungsstärke);
- μ - reduzierte Masse ($\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$).

Die potentielle Energie der Schwingungsbewegung ist eine Funktion des Atomabstands. Diese Funktion im Fall des harmonischen Oszillators ist in Abbildung 2.2(a) grafisch dargestellt. Ein molekularer Oszillator kann nicht jede beliebige Strahlungsenergie aufnehmen. Die Energieaufnahme ist quantisiert. Die Schwingungsenergie der harmonischen Oszillators wird im Fall der wellenmechanischen Behandlung der Molekülschwingungen mit dem erweiterten Ausdruck der Planckschen Gleichung (s. Gleichung 2.2) beschrieben.

$$E_{schw} = h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.2)$$

- E_{schw} - Schwingungsenergie;
- h - Plancksche Konstante;
- ν - Frequenz des elektromagnetischen Strahles;
- n - Schwingungsquantenzahl (mögliche Werte: 0, 1, 2, 3 ...).

Nach quantenmechanischen Überlegungen unterliegt die Anregung der Molekülschwingungen zwei Bedingungen: erstens sind bei einem harmonischen Oszillators nur Schwingungsanregungen möglich, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl n um 1 ändert. Obertöne sind also verboten, und die Termabstände sind äquidistant. Zweitens eine Schwingung kann nur angeregt werden, wenn das Schwingen des Moleküls auch eine Änderung seines Dipolmoments hervorruft. [6]

Das Model des harmonischen Oszillators beschreibt die Molekülschwingungen nur grob. In der Realität sind die Termabstände nicht äquidistant. Obertöne sind möglich, und bei jeder Bindung gibt es eine Dissoziationsgrenze, die sich mit Dissoziationsenergie charakterisieren lässt. Die Schwingungsamplitude kann also nicht beliebig groß werden.

Zur Korrektur der Anharmonizität der Molekülschwingungen wurden von P. M. Morse bei der Berechnung empirische Zusatzglieder höherer Potenz eingeführt (s. Gleichung 2.3) [6].

$$E_{schw} = h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2 \cdot \nu^2}{4D} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.3)$$

D - Dissoziationsenergie.

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass die Termabstände nicht mehr äquidistant sind, sondern gegen die Dissoziationsenergie konvergieren, und auch Obertöne ($\Delta n = \pm 2, \pm 3 \dots$) möglich sind.

Abbildung 2.2(b) zeigt die Diagramme der potentiellen Energie (bei Molekülen: Schwingungsenergie) eines anharmonischen Oszillators.

Schwingungen mehratomiger Molekülen sind komplizierter zu beschreiben. Die Anzahl von Normalschwingungen in einem solchen Molekül entspricht der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade. Diese ergibt sich nach Gleichung 2.4 im Fall eines gewinkelten, nichtlinearen Moleküls und nach Gleichung 2.5 im Fall eines linearen Moleküls [2].

$$Z = 3 \cdot N - 6 \quad (2.4)$$

$$Z = 3 \cdot N - 5 \quad (2.5)$$

Z - Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade in einem Molekül;

N - Anzahl der Atome in einem Molekül.

Die Normalschwingungen oder Grundschrwingungen können unabhängig voneinander angeregt werden.

Während die Grundschrwingungen von Molekülen immer im Mittleren Infrarot-Bereich liegen, treten im energiereicheren Nahen Infrarot ausschließlich Kombinationen in der

Form von vielfachen ein und derselben oder Summen mehrerer unterschiedlichen Grundschwingungen auf. Hierbei sind als wichtigste Schwingungstypen die Ober- und Kombinationstöne der funktionellen Gruppen C-H, O-H und N-H zu nennen [18]. Vorteilhaft im Nahen Infrarot ist, dass seine Strahlung für Quarz durchlässig ist. Dieses ermöglicht im Gegensatz zum MIR, die Verwendung von leicht handhabbaren und preisgünstigen Quarzküvetten und vor allem Lichtleitern aus Quarz.

Da die Übergangswahrscheinlichkeit vom Schwingungsgrundzustand zu höheren Schwingungszustände geringer ist als die der Normalschwingungsübergänge, treten die NIR-Banden mit einer geringeren Intensität auf als die im MIR-Bereich beobachteten Banden. Die hieraus resultierende geringere Empfindlichkeit der NIR-Spektroskopie kann durch die Verwendung entsprechend höherer Schichtdicken kompensiert werden [19].

Die qualitative Auswertung von NIR-Spektren erweist sich oft als schwierig, da neben der sehr großen Anzahl sich überlappender Ober- und Kombinationsschwingungen ein weiteres Phänomen auftritt, welches die Interpretation der Banden erschwert, die sogenannte Fermi-Resonanz [18]. Hierunter versteht man eine Kopplung verschiedener zufällig entarteter Schwingungskombinationen, deren Resultat ein Energieaustausch zwischen den beteiligten Komponenten ist, was sich in einem Angleichen der Intensitäten und Auseinanderrücken der Frequenzen der beteiligten Absorptionsbanden bemerkbar macht.

Die Tatsache, dass bei komplexeren Molekülen die Zahl der auftretenden Serien von Kombinationsschwingungen und Obertönen und die Möglichkeit von Fermi-Resonanzen stark zunimmt und NIR-Banden von Flüssigkeiten und Feststoffen zudem eine relativ große Halbwertsbreite von ca. $30 - 60 \text{ cm}^{-1}$ besitzen, macht die explizite Zuordnung von Lage und Struktur der NIR-Banden im Spektrum nur begrenzt möglich. Dennoch sind Informationen über alle funktionellen Gruppen - in impliziter Form - im NIR-Spektrum enthalten. Die Auswertung erfolgt meist mit Hilfe von rechnerischen Auswertemethoden, die das Problem der Selektivität auf statistischem Wege lösen. Diese Art der Spektrenauswertung wird häufig auch als Chemometrie bezeichnet [18].

2.2 Chemometrie

Gegenstand der Chemometrie ist die Anwendung computerunterstützter statistischen und mathematischen Methoden zur Verarbeitung, Auswertung und Interpretation großer Datenmengen (z.B. IR- oder NIR-Spektren) in der chemischen Analytik.

Die chemometrischen Verfahren haben in der IR/NIR-Spektroskopie die Aufgabe, einen statistischen Zusammenhang zwischen den Spektraldaten und den bekannten Eigenschaftswerten der zur Kalibrierung verwendeten Proben zu finden. Ist der Zusammenhang systematisch, so können gewünschte Parameter fremder Proben (z.B. Identität, Qualität, Quantität) durch Aufnahme des Spektrums und anschließende rechnerische Auswertung vorhergesagt werden [9].

2.2.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Bei der Hauptkomponentenanalyse werden die Spektren als Vektoren, d.h. als ein Punkt in einem n -dimensionalen Raum betrachtet. Die Datenmatrix X wird hierbei aus i Spektren mit jeweils n Datenpunkten gebildet und hat die Dimension $i \times n$. Die Spektren bilden die Spalten und die Zahl der Datenpunkte pro Spektrum entspricht der Zeilenzahl (s. Gleichung 2.6).

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{i1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{i2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{in} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Bei der Hauptkomponentenanalyse wird eine Transformation vom ursprünglichen Koordinatensystem X in das Koordinatensystem F durchgeführt. Abbildung 2.3 veranschaulicht, beschränkt auf den drei dimensionalen Raum, diese Transformation. Ziel der Transformation ist eine Anordnung der Daten, bei der die erste Koordinate (erster Faktor) so liegt, dass mit ihr die maximale Varianz der Daten beschrieben wird. Jede weitere Koordinate, die orthogonal zu allen anderen sein muss, wird so gewählt, dass sie einen möglichst großen Anteil der Restvarianz beschreibt [21]. Die neuen Koordinaten stellen die Hauptkomponenten dar. Es werden letztendlich solange Hauptkomponenten bestimmt, bis die Restvarianz eine minimale Grenze unterschreitet.

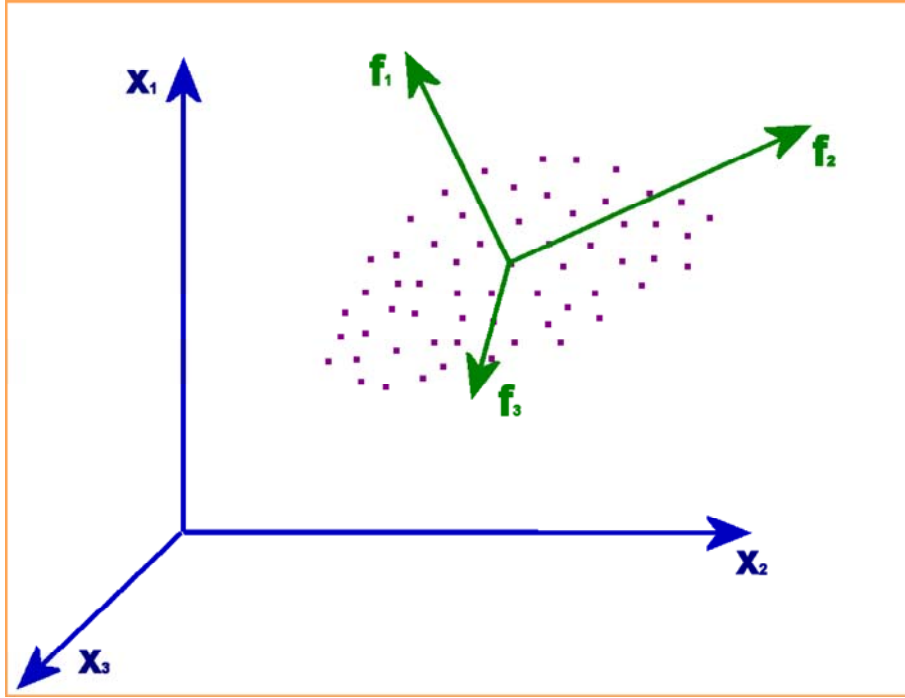


Abbildung 2.3: Koordinatensystem-Transformation.

Die Hauptkomponenten lassen sich als Projektionen der ursprünglichen Datenmatrix X auf die Faktoren F auffassen [20]. Dies wird mit den folgenden Gleichungen ausgedrückt, wobei d die Anzahl der verwendeten Faktoren (Hauptkomponenten) ist.

$$\begin{pmatrix} f_{11} & f_{21} & \dots & f_{d1} \\ f_{12} & f_{22} & \dots & f_{d2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_{1n} & f_{2n} & \dots & f_{dn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{i1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{i2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{in} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_{11} & l_{21} & \dots & l_{d1} \\ l_{12} & l_{22} & \dots & l_{d2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ l_{1i} & l_{2i} & \dots & l_{di} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

oder:

$$F = X \cdot L \quad (2.8)$$

- F - Matrix der Faktorenwerte mit n Zeilen und d Spalten;
- X - Datenmatrix aus n Zeilen und i Spalten;
- L - Matrix der Ladungen mit i Zeilen und d Spalten.

Die Spalten in der Matrix F sind die Vektoren der Faktorenwerte und die Spalten in der Matrix L sind die Ladungsvektoren (Gewichtsvektoren). Beide Vektoren sind senkrecht (orthogonal) zueinander. Die neuen Koordinaten stellen damit Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen dar. Die Elemente der Hauptkomponenten können somit gemäß Gleichungen 2.9 als Linearkombination der Elemente von Originalspektren dargestellt werden.

$$\begin{aligned} f_{11} &= x_{11} \cdot l_{11} + x_{21} \cdot l_{12} + \dots + x_{i1} \cdot l_{1i} \\ f_{12} &= x_{12} \cdot l_{11} + x_{22} \cdot l_{12} + \dots + x_{i2} \cdot l_{1i} \\ &\vdots \\ f_{1n} &= x_{1n} \cdot l_{11} + x_{2n} \cdot l_{12} + \dots + x_{in} \cdot l_{1i} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Umgekehrt kann die Datenmatrix X an Hand der zwei Matrizes F und L^T (transponierte Ladungsmatrix) wiedergegeben werden (s. Gleichung 2.10).

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{i1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{i2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{in} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{21} & \dots & f_{d1} \\ f_{12} & f_{22} & \dots & f_{d2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_{1n} & f_{2n} & \dots & f_{dn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & \dots & l_{1i} \\ l_{21} & l_{22} & \dots & l_{2i} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ l_{d1} & l_{d2} & \dots & l_{di} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

oder:

$$X = F \cdot L^T \quad (2.11)$$

Ein beliebiges Spektrum k ($1 < k < i$) kann dann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} x_{k1} \\ x_{k2} \\ \vdots \\ x_{kn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_{11} \cdot l_{1k} + f_{21} \cdot l_{2k} + \dots + f_{d1} \cdot l_{dk} \\ f_{12} \cdot l_{1k} + f_{22} \cdot l_{2k} + \dots + f_{d2} \cdot l_{dk} \\ \vdots \\ f_{1n} \cdot l_{1k} + f_{2n} \cdot l_{2k} + \dots + f_{dn} \cdot l_{dk} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Die Zahl der berechneten Faktoren entspricht der Zahl der Spektren im jeweiligen Datensatz. Der entscheidende Punkt ist jedoch, dass die wesentlichen Anteile der Spektren

mit nur wenigen (primären) Faktoren beschreiben werden können. Höhere (sekundäre) Faktoren repräsentieren im allgemein nur Rausch oder Minoritätskomponenten.

Bei der PCA können im Prinzip statistische Verfahren zur Selektion der primären Faktoren eingesetzt werden. Näheres über die Auswahl der Faktoren ist im Unterkapitel zum Chemometrie-Programm NIRCAL (Unterkapitel 4.3.1) beschrieben.

Die Rekonstruktion der Spektren wird durch eine Summe über das Produkt von primären Faktoren und zugehörigen Ladungen vollzogen. Das manchmal von chemometrischen Anwendungsprogrammen berechneten Residuum ist die Differenz zwischen dem Originalspektrum und dem durch die Faktoren und Ladungen rekonstruierten Spektrum.

Jedes Spektrum kann somit als eine Kombination von weniger Faktoren rekonstruiert werden, wobei für die Rekonstruktion nur noch die Ladungen jedes einzelnen Spektrums gespeichert werden müssen, da die Faktoren für den gesamten Satz von Spektren konstant sind [9].

2.2.2 Berechnung der Ähnlichkeit von Spektren

Um verschiedene Proben-Sorten zu charakterisieren und zu identifizieren, bedarf es einer Spektrenbibliothek, die die entsprechenden Referenzspektren der zu untersuchenden Substanzen enthält. Um statistische Messunsicherheiten zu minimieren verwendet man dafür Mittelwertspektren, die aus möglichst vielen Einzelmessungen berechnet werden sollen.

Ein neu aufgenommenes Spektrum einer Sorte kann nun mit dem entsprechenden Referenzspektrum dieser Sorte aus der Spektrenbibliothek verglichen und somit identifiziert werden.

Der Vergleich zweier Spektren erfolgt mit computerunterstützten chemometrischen Auswertmethoden. Als Maß für die Übereinstimmung zweier Spektren dient dabei der Korrelationskoeffizient $K_{(x,y)}$. Dieser stellt einen linearen Zusammenhang zwischen den Spektren x und y dar (s. Gleichung 2.13) [14].

$$K_{(x,y)} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n x_i\right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i\right)}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2\right] \cdot \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2\right]}} \quad (2.13)$$

- $K_{(x,y)}$ - Korrelationskoeffizient;
- x_i - Ordinate des Bibliothekspektrums bei Abszisse i ;
- y_i - Ordinate des Probenspektrums bei Abszisse i ;
- n - Gesamtzahl der Datenpunkte.

Der Korrelationskoeffizient kann Werte von -1 (gegenläufige Korrelation) bis +1 (perfekte Übereinstimmung) annehmen. Je größer der Korrelationskoeffizient ist, desto ähnlicher sind die verglichenen Spektren. Ein Wert von 1, bedeutet totale Übereinstimmung, die natürlich bedingt durch Rauschen und andere messtechnisch bedingte zufällige Fluktuationen nie gegeben ist. Durch Kalibration lassen sich jedoch Grenzwerte festlegen, oberhalb derer man von einer praktisch sicheren Übereinstimmung zwischen Proben- und Referenzspektrum ausgehen kann.

2.3 PVC

Der erste Chemiker, der im Giessener Laboratorium von Justus von Liebig im Jahre 1835 Vinylchlorid herstellte, war der Franzose Victor Regnault. Er bemerkte, dass sich aus Vinylchlorid bei längerer Einwirkung von Sonnenlicht ein weißes Pulver, Polyvinylchlorid, bildete. Er konnte die Bedeutung seiner Entdeckung jedoch nicht erkennen.

Im Jahre 1912 erhielt der deutsche Chemiker Fritz Klatte von der Chemischen Fabrik Griesheim den Auftrag, aus dem in großen Mengen vorhandenen Rohstoff Ethin neue Produkte zu entwickeln. Er setzte bei seinen Versuchen, wie zuvor Regnault, Vinylchlorid mit verschiedenen Zusätzen dem Sonnenlicht aus. Als einer der Forschungsergebnisse entdeckte er 1912 die Synthese von Vinylchlorid aus Acetylen und Chlorwasserstoff. Im Jahre 1913 meldete Klatte das Patent auf die Polymerisation von Vinylchlorid und Verwendung als Hornersatz, für Filme, Kunstfäden und Lacke an. Er machte damit den Weg frei für die Herstellung von PVC. Polyvinylchlorid wurde vorerst nur für die Bindung von Chlor verwendet und ermöglichte seine Lagerung in großen Mengen.

Während und nach dem ersten Weltkrieg, bei der aufkommenden Rohstoffknappheit, wurden Anstrengungen gemacht, das PVC als kostengünstigen Ersatz teurer Rohstoffe nutzbar zu machen. Es kam jedoch erst Ende der 1920er Jahre zu weiteren Anwendungen. Im Jahre 1928 begann die großtechnische PVC-Herstellung in den USA und 1930 in Rheinfelden durch die BASF. Im Jahre 1935 nahm die IG Farben auch die PVC-Produktion auf.

Ein weiterer Fortschritt in der PVC-Technologie erfolgte im Jahre 1935, in welchem in Bitterfeld zum ersten Mal die Plastifizierung von Hart-PVC bei Temperaturen von 160 Grad Celsius gelang. Erste Produkte waren Folien und Rohre. Nach 1945 war PVC der meist produzierte Kunststoff der Welt [60].

Im Jahresbericht 2004 von PlasticsEurope [61] sind für das vergangene Jahr die europa-weiten Produktionsziffern der einzelnen Kunststoffe aufgeführt. Die PVC-Produktion ist von 2003 mit ca. 6700 kt nach 2004 mit ca. 7000 kt um etwa 4,5% gestiegen. Lediglich PET weist eine etwas höhere Zuwachsrate auf. Bei allen anderen Kunststoffen ist der Anstieg geringer ausgefallen [61].

Die weltweite PVC-Produktion betrug im Jahre 2004 ca. 28600 kt [62].

Der jährliche Zuwachs der PVC-Verbrauch um 4,5% bleibt wahrscheinlich bis 2010 unverändert. Zu diesem Ergebnis kommt die Arbeitsgruppe Statistik und Marktforschung von PlasticsEurope Deutschland e.V. Im europäischen Vergleich ist Deutschland beim PVC-Verbrauch mit 1700 kt auf dem ersten Platz. Demgegenüber lag im Jahre 2004 die deutsche PVC-Produktion bei 1950 kt [62].

2.3.1 Eigenschaften

Die Abbildung 2.4 zeigt das Grundgerüst von Polyvinylchlorid.

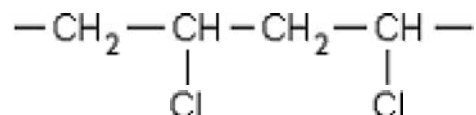


Abbildung 2.4: Grundgerüst des Polyvinylchlorids (PVC)

Die Grundstruktur von PVC ist eine so genannte Kopf-Schwanz-Struktur. Dabei befinden sich die Chloratome jeweils in 1,3-Stellung. Bei der Polymerisation addiert sich

jeweils ein Molekül mit seinem halogenfreien Kohlenstoffatom an das halogensubstituierte Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls unter Kettenbildung.

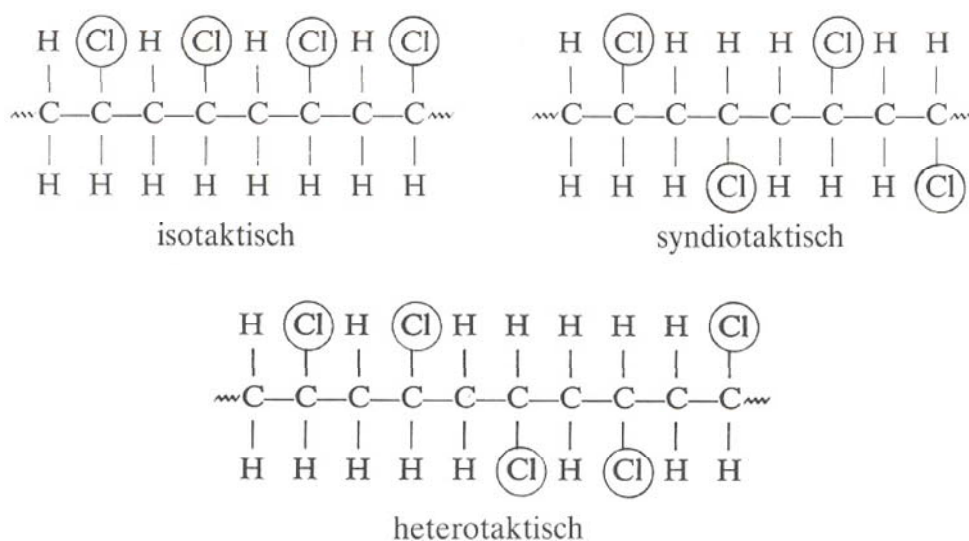


Abbildung 2.5: Isotaktizität der PVC-Moleküle. Dargestellt in Fischer-Projektion

Abbildung 2.5 zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten der sterischen Anordnungen der Cl-Atome innerhalb des PVC-Moleküls. In isotaktischer Anordnung sind die benachbarten Cl-Atome in Cis-Position und in syndiotaktischer Anordnung in Trans-Position zueinander. Die heterotaktische (ataktische) Struktur besteht aus kleinen isotaktischen und syndiotaktischen Sequenzen. Die Isotaktizität des Polyvinylchlorids ist von den Polymerisationsbedingungen abhängig.

Bei infrarotspektroskopischer Strukturaufklärung ergibt sich, dass syndiotaktisches PVC im C-Cl Valenzschwingungsbereich zwei Banden aufweist, weil ein Chloratom oberhalb und ein unterhalb der Kettenebene liegt. Es entstehen Koppelschwingungen, wobei der gleichphasigen Schwingung ein anderer Energiezustand zukommt als der gegenphasigen. Abbildung 2.6 stellt die IR-Spektren von PVC im C-Cl Valenzschwingungsbereich an Hand von drei unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten dar. Man findet zwei eng beieinander liegende Banden bei 615 cm^{-1} und 635 cm^{-1} sowie eine weitere Bande bei 693 cm^{-1} . Die Bande bei 693 cm^{-1} entspricht der amorphen isotaktischen Zustandsform und die Banden bei 615 cm^{-1} und 635 cm^{-1} entsprechen der kristallinen syndiotaktischen Zustandsform. Wie Abbildung 2.6 zeigt, hat die unter normalen Bedingungen (bei 80°C) hergestellte PVC-Sorte den geringsten und die unter stereospezifischen Bedingungen (Tieftemperatur oder mit Harnstoffkomplex und Tieftemperatur) hergestellte PVC-Sorte den größeren syndiotaktischen Anteil. Insbesondere das durch Polymerisation von Vinylchlorid in Form einer Harnstoffeinschlussverbindung hergestellte PVC

besteht ausschließlich aus dem syndiotaktischen Zustandsform [27].

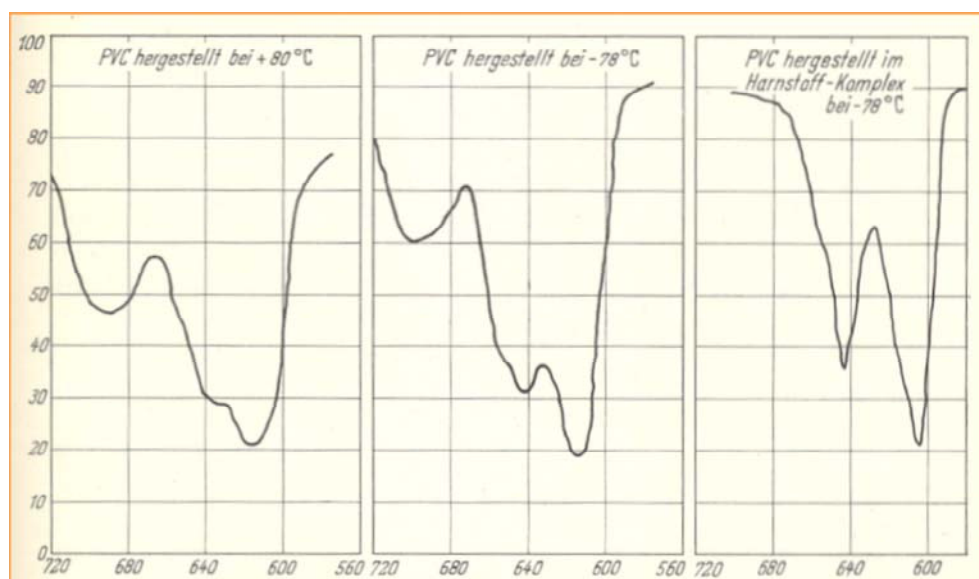


Abbildung 2.6: Infrarotspektren von Polyvinylchlorid im Bereich der C-Cl Streckschwingungen [27]

Die Makromoleküle des Polyvinylchlorides sind nicht streng linear. Sie haben in Abhängigkeit vom Monomer-Umsatz und der Polymerisations-Temperatur etwa 3-20 kurze Seitenketten mit je 1000 C-Atomen. Solche Verzweigungen können durch eine intermolekulare oder intramolekulare Radikalübertragungsreaktion während der radikalischen Polymerisation initiiert werden. Langkettenverzweigungen entstehen meist durch intermolekulare und Kurzkettenverzweigungen durch intramolekulare Radikalübertragungen [28].

In Abbildung 2.7 sind die charakteristischen IR-Absorptionsbanden von PVC dargestellt. Die intensiven Banden im Wellenzahlbereich von 695 cm^{-1} bis 610 cm^{-1} entsprechen, wie vorher gezeigt, den C-Cl Valenzschwingungen. Im Bereich von 1400 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} sind die antisymmetrische und symmetrische Deformationsschwingung von C-H Bindungen zu beobachten. Die anderen Biegeschwingsarten der Methylen-Gruppen sind im Wellenzahlbereich von 1250 cm^{-1} bis 830 cm^{-1} sichtbar.

Im Wellenzahlbereich zwischen 2970 cm^{-1} und 2840 cm^{-1} tritt die antisymmetrische und symmetrische C-H Valenzschwingung auf, wobei die antisymmetrische Valenzschwingung der Methylen-Gruppe bei höherer Wellenzahl als die symmetrische Valenzschwingung erscheint.

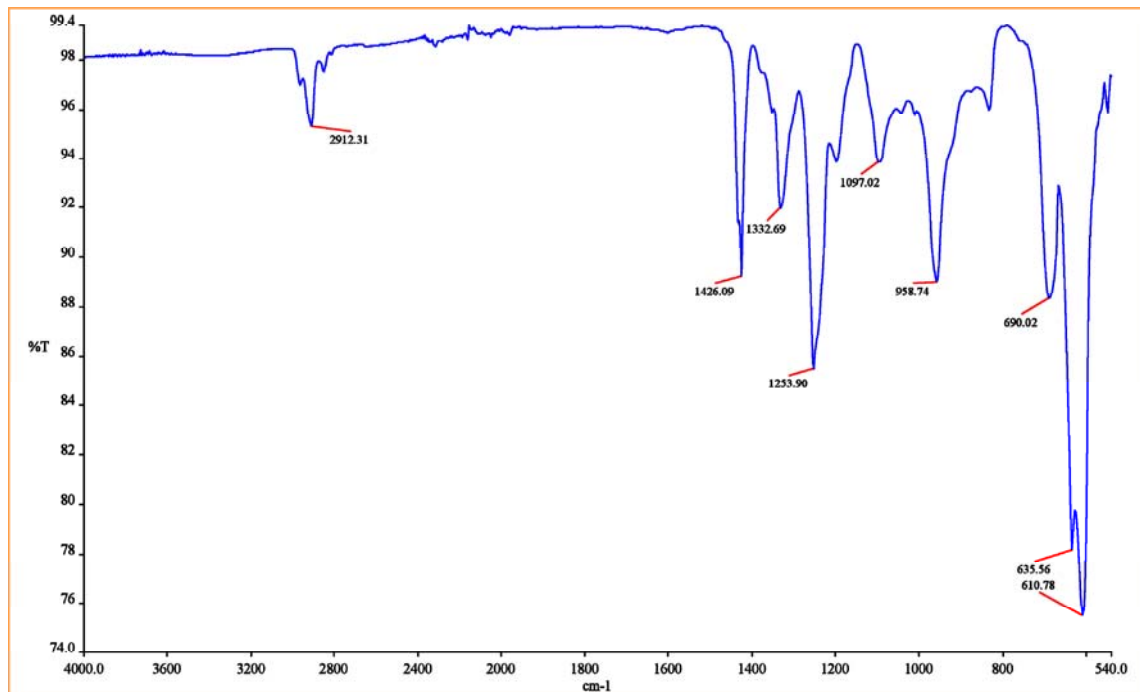


Abbildung 2.7: MIR-Spektrum eines Polyvinylchlorids aufgenommen mit der Diamant-ATR-Technik

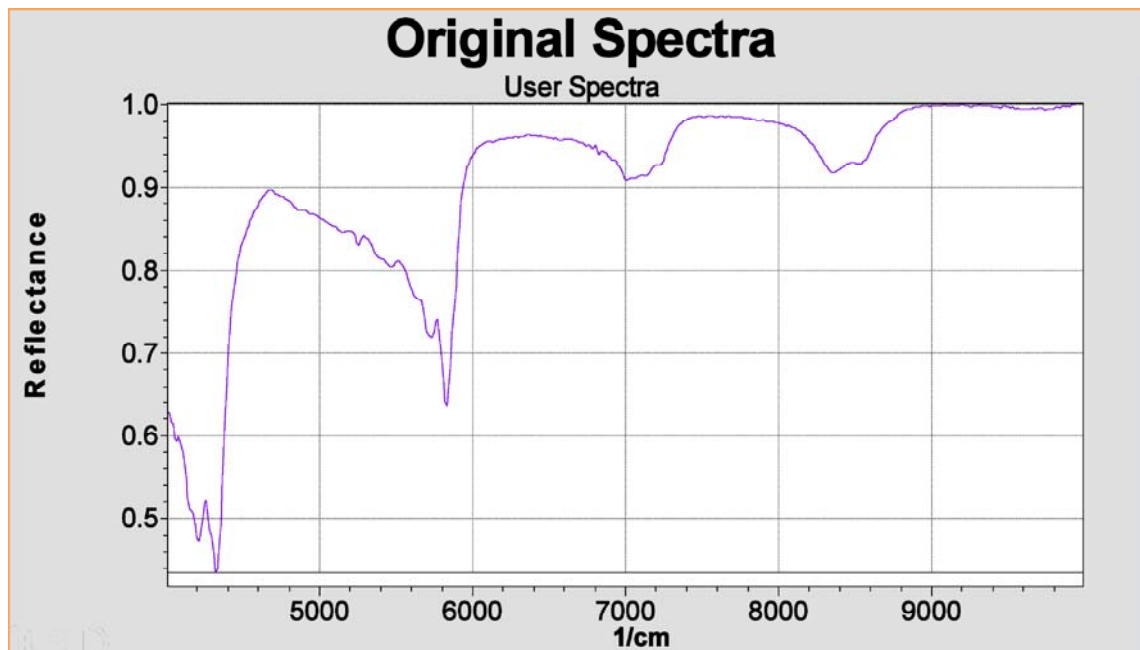


Abbildung 2.8: NIR-Spektrum eines Polyvinylchlorids aufgenommen mit der Technik der diffusen Reflexion

Abbildung 2.8 zeigt das Nahinfrarot-Spektrum von Polyvinylchlorid. In diesem Bereich erscheinen die Kombinationsschwingungen und die Obertöne der C-H Valenzschwingungen. Im Spektrum sind vier Bereiche zu erkennen, an denen stärkere Absorptionen auftreten. Erstens der CH-Valenz-Deformations-Kombinationsschwingungsbereich von 4000 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} , der Bereich des ersten CH-Valenz-Obertons von 5500 cm^{-1} bis 6000 cm^{-1} , der Bereich der Kombinationsbande aus dem ersten CH-Valenz-Oberton und der CH-Deformation von 6750 cm^{-1} bis 7350 cm^{-1} und der Bereich des zweiten CH-Valenz-Obertons von 8100 cm^{-1} bis 8700 cm^{-1} .

Die bei Polyvinylchlorid vorkommenden Molmassen liegen zwischen 30.000 und 130.000 g/mol, was K-Werten von 45 bis 80 entspricht. Bei der Polymerisation entstehen Polymerketten mit unterschiedlichen relativen Molekülmassen. Zur Charakterisierung werden die relative mittlere Molekülmasse und die Verteilung der Molekülmassen herangezogen. Für die Bestimmung der Molekülmasse misst man im allgemein eine einfach zu ermittelnden Maßzahl, die von Molekülmasse abhängig ist. Diese Maßzahl ist der sogenannte K-Wert oder die Viskositätszahl. Sie wird zum Beispiel durch Messen der Viskosität einer 0,5 %-igen Lösung von PVC in Cyclohexanon bei 25°C in einem Durchfluss-Viskosimeter (nach Ubbelohde) in Relation zur Viskosität des Lösemittels bestimmt [22]. Der K-Wert kann aus der von H. Fikentscher entwickelten Gleichung 2.14 ermittelt werden [27].

$$\lg \frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{75 \cdot k^2}{1 + 1,5 \cdot k \cdot c} + k \right) \cdot c \quad (2.14)$$

- c - Konzentration der PVC-Lösung in g/100 ml;
- η - Viskosität der PVC-Lösung;
- η_0 - Viskosität des Lösungsmittels;
- k - von der Molekülmasse abhängiger Parameter.

Aus dieser Gleichung wird der Parameter k errechnet, der kleiner als 1 ist. Deswegen wird er in der Praxis mit dem Faktor 1000 multipliziert und in dieser Form als K-Wert oder Eigenviskosität bezeichnet [27].

K-Wert: $K = 1000 \cdot k$

Bei allen Polymerisations-Verfahren fallen zunächst sehr kleine Primärteilchen an, die

sich bei höherem Monomer-Umsatz zu wesentlich größeren Sekundärteilchen zusammenlagern. Die gewünschte Morphologie der Teilchen, z.B. glatt, kompakt, unregelmäßig geformt oder porös, wird über die verwendeten Polymerisations-Hilfsmittel (Schutzkolloide, Emulgatoren) und Rühr-Bedingungen eingestellt.

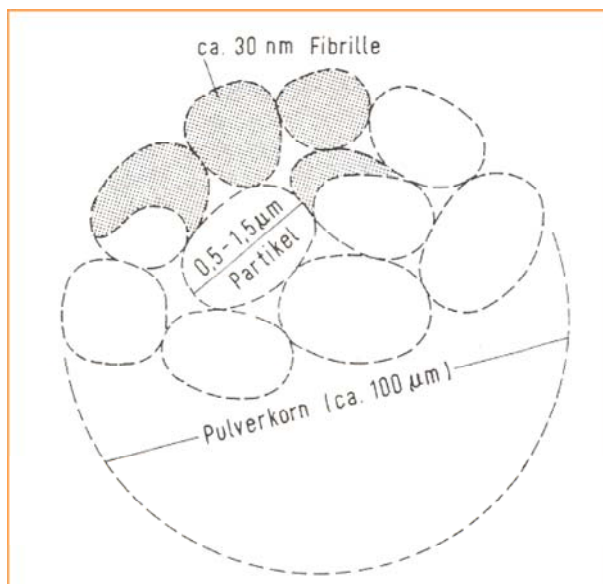


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der inneren Struktur von Suspensions-PVC [29]

Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung der inneren Struktur eines PVC-Kornes. In diesem Fall handelt es sich um ein Suspensions-PVC. Die Größe der Pulverkörner kann zwischen 50 und 300 μm variieren. Das einzelne Pulverkorn besteht aus kugelförmigen Primärteilchen, deren Größe im technischen PVC zwischen 0,5 und 1,5 μm liegt. Die Primärteilchen bestehen aus PVC-Fibrillen, deren Größe in unserem Fall ca. 30 nm beträgt. Die Primärteilchen sind im Pulverkorn nicht dicht gepackt, sondern so zueinander angeordnet, dass ein Netzwerk feiner Kanäle und damit eine hochporöse Struktur entsteht, die für die Aufnahme der Zuschlagstoffe notwendig ist [28]. Morphologische Unterschiede zwischen den unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten werden in dem nächsten Unterkapitel näher betrachtet.

Das hochtoxische, kanzerogene nicht umgesetzte Vinylchlorid wird destillativ weitestgehend aus den Polymerisationsansätzen entfernt. Polyvinylchlorid wird durch Extrudieren, Kalandrieren, Blasformen, Spritzgießen, Pressen oder Sintern verarbeitet und zwar mit Gehalten an Weichmachern von 0 bis 12% (Hart-PVC), mehr als 12% (Weich-PVC) bzw. sehr hohem Weichmacher-Gehalt (Plastisole, PVC-Paste).

Die thermische Labilität von PVC erfordert den Zusatz von Hilfsmitteln (Stabilisatoren, Gleitmittel u.a.) bei der Verarbeitung.

Polyvinylchlorid ist gegenüber unpolaren oder schwach polaren Chemikalien (Kohlenwasserstoffe) und gegenüber sehr polaren Chemikalien (Wasser, anorganische Säuren) beständig. Von Verbindungen mit mittlerem Dipol, wie Cyclohexanon, Dimethylformamid, Aceton, Chlorkohlenwasserstoffe, Tetrahydrofuran und Phenol kann PVC angequellt und sogar aufgelöst werden [28].

PVC brennt in der Flamme, erlischt jedoch nach Entfernen der Zündquelle; Weich-PVC kann allerdings weiterbrennen. PVC ist thermisch nicht besonders stabil, wie sich z.B. mit Hilfe der Differentialthermoanalyse zeigen lässt. Auch Alterungs- u. Witterungseinflüsse können sich ungünstig bemerkbar machen, weshalb man Stabilisatoren zusetzt [25].

2.3.2 Herstellungsverfahren

Die Rohstoffe für die Herstellung von PVC werden zu 43 % aus Erdöl und zu 57 % aus Steinsalz gewonnen [26]. Der Rohstoff für PVC ist Vinylchlorid (VC), eine bei -14°C siedende hochgiftige Flüssigkeit. Die Synthese von VC erfolgt entweder durch eine katalysierte Addition von Chlorwasserstoff an Acetylen oder durch thermische Spaltung von 1,2-Dichlorethan. 1,2-Dichlorethan kann durch Direktchlorierung oder durch Oxidhydrochlorierung von Ethen gewonnen werden [22].

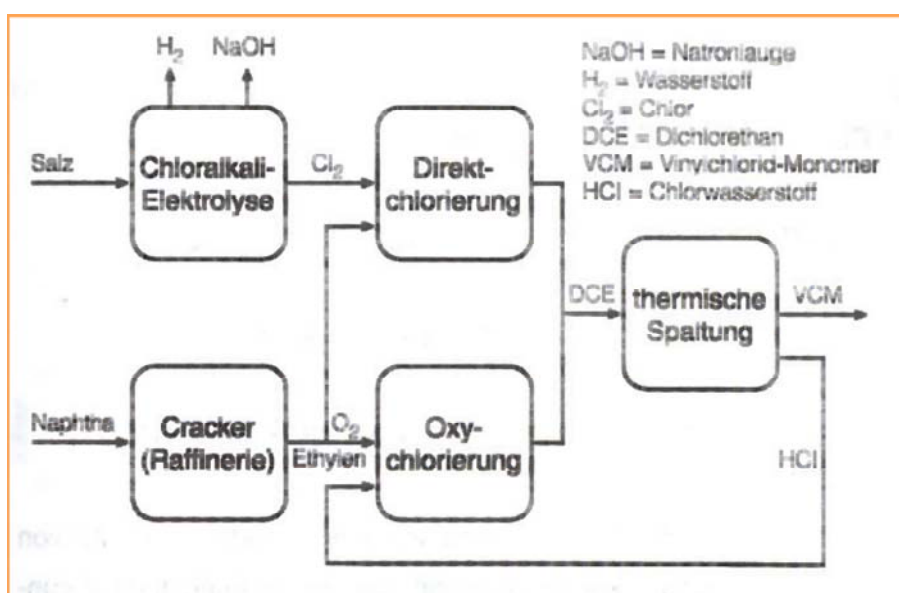


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Synthese von Vinylchlorid (VC) [26]

Abbildung 2.10 zeigt schematisch die Synthese von Vinylchlorid ausgehend von Naphtha-Fraktion des Erdöls und von Steinsalz. Von der Naphtha-Fraktion des Erdöls wird durch

Cracken Ethylen (C_2H_4) erhalten. Chlor (Cl_2) entsteht durch Elektrolyse (Amalgam-, Diaphragma- oder Membranverfahren) einer fast gesättigten wässrigen Steinsalzlösung. Im nächsten Schritt erfolgt die Umsetzung von Ethylen und Chlor zu 1,2-Dichlorethan parallel durch zwei unterschiedliche Methoden. Eine Methode ist das Verfahren der katalytischen Direktchlorierung (Fe-Katalysator) bei ca. $80^\circ C$. Die zweite Methode ist das Verfahren der Oxichlorierung, dadurch wird Chlorwasserstoff (HCl) katalytisch (Cu-Katalysator) mit Sauerstoff (O_2) und Ethylen ebenfalls zu 1,2-Dichlorethan umgesetzt. In einem nachgeschalteten Schritt entsteht Vinylchlorid durch Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl). Durch den parallelen Betrieb beider Verfahren kann die HCl-Bilanz ausgeglichen werden [26].

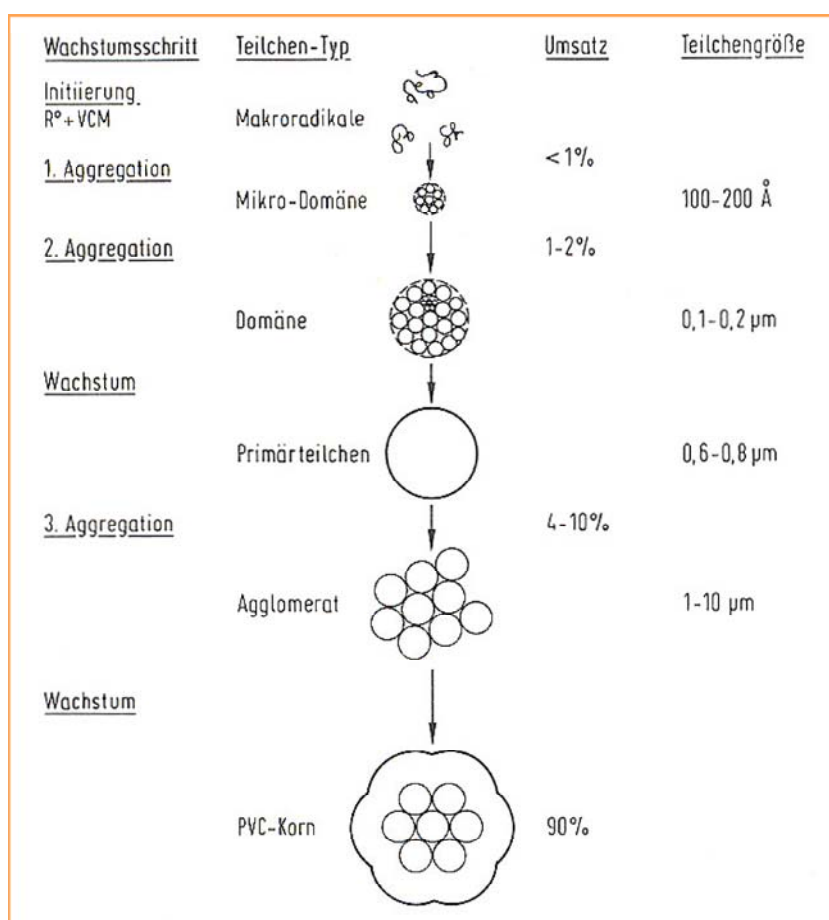


Abbildung 2.11: Mechanismus der Vinylchlorid-Polymerisation und Morphologie [30]

Abbildung 2.11 stellt den Mechanismus der Vinylchlorid-Polymerisation und Morphologie dar. Das erste gebildete PVC koagulierte bei Umsätzen $< 2\%$ zu ca. $0,2\ \mu m$ großen Domänen. Sie sind durch Aggregation von instabilen Mikrodomänen entstanden. Bis ca. 3% Umsatz sind die Domänen stabil und wachsen zu Primärteilchen. Die Primärteilchen werden bei 3 bis 10% Umsatz instabil und flocken zu mehr oder weniger dicht gepackten Agglomeraten von 1 bis $10\ \mu m$ Größe. Die entstandenen Agglomerate

wachsen mit steigendem Umsatz bis zum End-PVC-Korn.

Es existieren drei verschiedene technische Verfahren der PVC Polymerisation, die Massepolymerisation, die Suspensions- und die Emulsionspolymerisation. Allen drei Verfahren liegt ein radikalischer Mechanismus des Kettenwachstums zugrunde, der durch Initiatoren wie anorganische oder organische Peroxydverbindungen oder Azoverbindungen gestartet werden muss. Der Anteil an Initiator liegt bei etwa 0,1 %. In Westeuropa werden 75 % des PVC nach dem Suspensionsverfahren hergestellt, lediglich 15 % nach dem Emulsionsverfahren und 10 % durch Massepolymerisation [22].

2.3.2.1 Suspensionspolymerisation

Anlass für die Entwicklung des Suspensions-PVC war vor allem das Bedürfnis nach einem PVC mit verbesserter Wasserfestigkeit und erhöhtem elektrischen Widerstand.

Die Suspensionspolymerisation erfolgt üblicherweise diskontinuierlich und findet in Druckreaktoren (Druck zwischen 8 und 12 bar) bis 200 m³ Inhalt statt. Monomeres, in Wasser unlösliches VC liegt in Form kleiner Tröpfchen in einer wässrigen Phase vor. Das Phasenverhältnis Wasser zu Monomeren beträgt normalerweise 1,2 bis 2 [30]. Unter kräftigem Rühren wird in dieser wässrigen PVC-Suspension bis zu einem Umsatz von 90 % polymerisiert. Die Polymerisationszeit von 5 - 15 Stunden kann durch die Temperatur sowie Art und Menge des Radikalbildners beeinflusst werden [29].

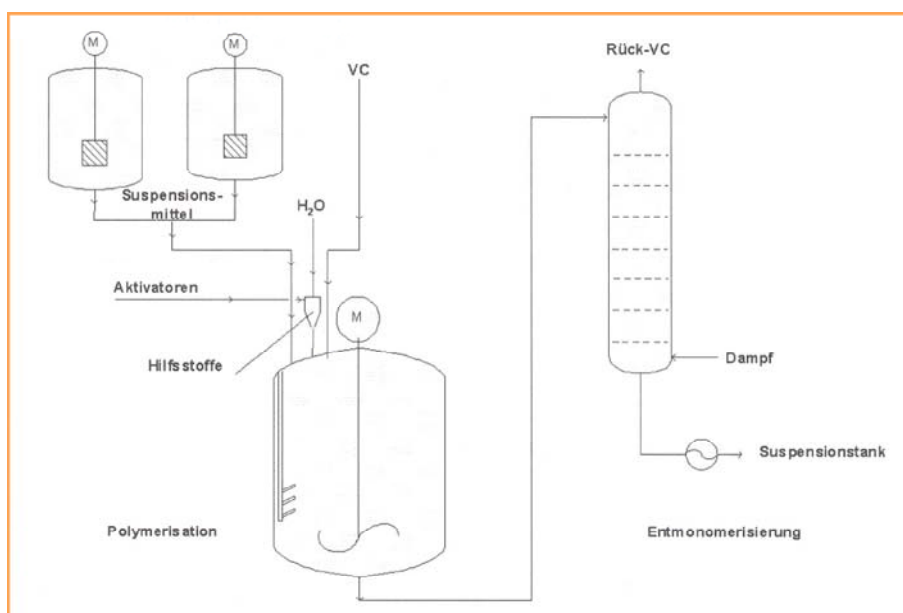


Abbildung 2.12: Verfahrensfließschema der Suspensionspolymerisation [26]

Abbildung 2.12 zeigt das Verfahrensfliesschema der Suspensionspolymerisation. Durch das kräftige Rühren der Vinylchlorid-Wasser-Mischung erzeugte Vinylchlorid-Tröpfchen werden durch Zusatz von oberflächenaktiven Suspensionsmitteln, z.B. mit Systemen von teilverseiften Polyvinylacetaten bzw. Celluloseethern, stabilisiert. Die Menge der zugesetzten Suspensionsmittel beträgt weniger als 0,1 %. Grenzflächenaktive niedrig verseifte Polyvinylacetate werden als Co-Suspensionsmittel für die Regelung der Porosität des PVC-Kornes verwendet. Eine starke Stabilisierung führt zu runden, wenig poröse Teilchen und eine niedrigere Stabilisierung ergibt unrunde, sehr poröse Teilchen [26]. Die Polymerisations-Reaktion wird durch den Zusatz von einem monomerlöslichen Initiator oder Initiatorgemisch gestartet. In den Vinylchlorid-Tröpfchen selbst findet dann eine Fällungs-Polymerisation wie beim Masseverfahren statt. Das Initiatorsystem kann entweder aus Azodinitrilen, z.B. 2,2'-Bis-Isobutyronitril, oder aus symmetrischen oder unsymmetrischen Acylperoxiden, z.B. Dilauroylperoxid, oder aus Percarbonaten, z.B. Diacetylperoxidcarbonat, oder aus Sulfonylperoxiden, z.B. Acetylcyclohexansulfonylperoxid bestehen [29]. Die Polymerisationstemperatur liegt zwischen 50 und 70°C, und sie regelt die Molmasse des Produktes. Sobald ein 80 oder 90 %-ige Umsatz erreicht ist, wird die Reaktion durch eine Druckentspannung abgebrochen und das nicht umgesetzte Vinylchlorid dem Monomer-Rückgewinnungs-System zurückgeführt [30].

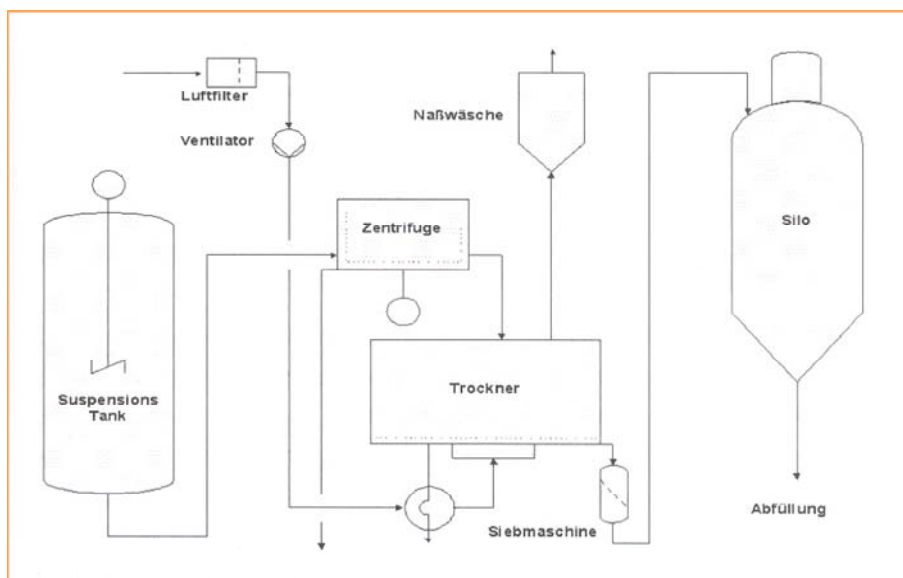


Abbildung 2.13: Trocknung von Suspensions-PVC [26]

Das Rohprodukt muss entwässert werden. Die Suspensionspolymerisation hat den Vorteil, dass die wasserlöslichen Suspensionsmittel und die anderen Hilfsmittel bei der Entwässerung zum großen Teil auch entfernt werden können. Abbildung 2.13 zeigt die Suspensions-PVC-Trocknung. Im ersten Schritt erfolgt eine mechanische Vorentwässerung (Zentrifugierung) bis zu einem Restfeuchtigkeitsgehalt von 20 bis 30%. In der

zweiten Trocknungsphase wird z.B. ein Wirbelbettrockner verwendet, wobei bei ca. 60°C und einer mittleren Verweilzeit von ca. 20 Minuten ein Restfeuchtigkeitsgehalt des PVC von $< 0,3\%$ erreicht wird [26].

Abbildung 2.14 stellt die REM-Aufnahmen eines Suspensions-PVC dar. Die Struktur der Suspensions-PVC ist ungleichmäßig. Dichte Packungen wechseln sich mit Hohlräumen ab.

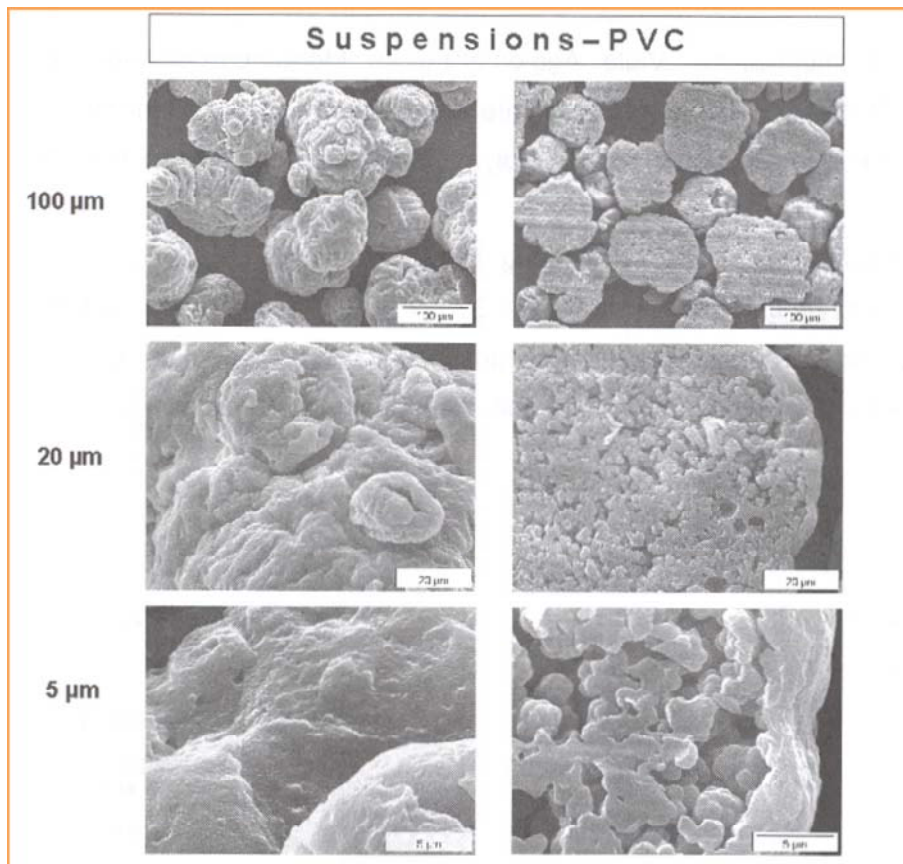


Abbildung 2.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Suspensions-PVC. Links: Körner von außen; Rechts: Inneres der Körner [26]

Die Kornoberfläche ist glatt weil das Korn von einer weitgehend geschlossenen etwa 0,1 bis 1 μm dicken Suspensionshaut umgeben ist. Im Inneren des Kornes kann man ein Netzwerk feiner Kanäle und Spalten bemerken, weil die Primärteilchen nicht zu dicht gepackt sind [26]. Die Suspensionshaut entsteht durch Anlagerung von Emulsions-PVC an das polymerisierende Suspensionströpfchen [28].

Suspensions-PVC ist weitgehend frei von Fremdstoffen. Seine Feuchtaufnahme ist daher sehr gering und kann so zu transparenten Fertigartikeln verarbeitet werden. Während der Verarbeitung sollen sowohl die Suspensionshaut als auch die Bindungen zwischen den Agglomeraten zerschert werden, was bei 120 bis 130°C zu realisieren ist.

Danach können die Primärteilchen miteinander verschmelzen [26].

2.3.2.2 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation wird bereits seit mehr als 60 Jahren angewendet. Die Polymerisation erfolgt unter schonender Rührung in Anwesenheit von Emulgatoren, wasserlöslichen Initiatoren und optional weiteren Polymerisations-Hilfsstoffen bei Temperaturen von 40 bis 75°C und bei dem entsprechenden Vinylchlorid-Sättigungsdampfdruck. Es ergeben sich ca. 35 bis 50 %-ige wässrige PVC-Dispersionen (wässriges PVC-Latex) [30]. Die verwendeten Emulgatoren sind vorwiegend anionische oberflächenaktive Verbindungen, wie z.B. Alkalisulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Fettsäuresalze, Alkylphosphate und Sulfobernsteinsäuresalze. Als wasserlösliche Initiatoren sind z.B. Kalium- oder Ammoniumpersulfat, Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Perphosphate und Wasserstoffperoxid geeignet.

Im Gegensatz zu der Suspensionspolymerisation spielt sich der Polymerisationsablauf bei Emulsionspolymerisation nicht in den im Wasser emulgierten Vinylchlorid-Tröpfchen, sondern in der wässrigen Phase selbst ab. Als Ausgangspunkt dienen hierbei die im Wasser vorliegenden, aus den Emulgatormolekülen gebildeten Micellen. Diese Micellen enthalten beträchtliche Mengen von an sich schwer löslichem Vinylchlorid. Aus dem wasserlöslichen Initiator durch Zerfall entstehende freie Radikale diffundieren in die Micellen, wo sie die Polymerisationsreaktion auslösen. Die Polymerisation wird durch nachgelieferte Monomere aus den Monomertröpfchen aufrechterhalten. Dabei verwandeln sich die Micellen allmählich in Latexteilchen, während die Vinylchlorid-Tröpfchen verschwinden [27].

Während die Suspensionspolymerisation hauptsächlich nur diskontinuierlich durchgeführt wird, kann die Emulsionspolymerisation sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Die kontinuierlichen Verfahren finden in einem lang gestreckten vertikal angeordneten Autoklaven unter langsamem Rühren statt. Vinylchlorid, Emulgator-Lösung, Initiator-Lösung und Wasser werden kontinuierlich am Kopf des Autoklaven zugeetzt und das wässrige PVC-Latex (wässrige PVC-Dispersion) am Fuß des Autoklaven abgeführt [29]. Durch die langsame Rührung wird eine relativ geringe Vertikalvermischung erreicht, und so ergibt sich eine Staffelung des Polymerisationsumsatzes von oben nach unten im Autoklaven. Bei kontinuierlicher Polymerisation sind Emulgatorenkonzentration von ca. 2 %, bezogen auf PVC, nötig, währenddessen bei diskontinuierlichen Verfahren weniger als 1 % ausreicht [30]. Das diskontinuierliche

Verfahren erlaubt zusätzlich auch eine bessere Steuerung des Teilchenbildungsprozesses.

Abbildung 2.15 zeigt das Verfahrensfliesschema einer diskontinuierlichen Emulsions-PVC-Anlage.

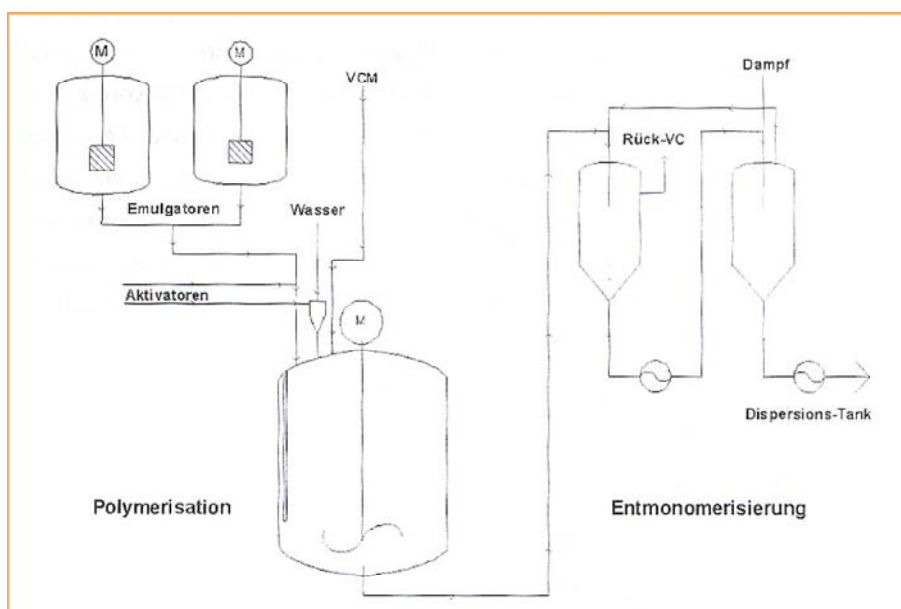


Abbildung 2.15: Verfahrensfliesschema der Emulsionspolymerisation [26]

Als erstes wird aus einem oder mehreren Emulgatoren und Prozesswasser eine Emulgatorlösung hergestellt. Ebenso wird eine wässrige Initiatorlösung erzeugt. Der Polymerisationsreaktor wird mit Wasser und Vinylchlorid aufgefüllt und anschließend mit der Zugabe von der Emulgatorlösung und der Initiatorlösung die Polymerisation gestartet. Durch die Polymerisation entsteht ein wässriges PVC-Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 bis 50 %. Der Polymerisationsumsatz beträgt ca. 90 %. Nach der Beendigung der Polymerisation durchläuft das wässrige PVC-Latex eine Entgasungsanlage, die in unserem Fall aus zwei Entgasungstürmen besteht, in denen das PVC-Latex zunächst mit Dampf gemischt und dann entspannt wird. Die entstandenen Gase werden abgesaugt und einer Vinylchlorid-Wiedergewinnungsanlage zugeführt [22].

Das entgaste PVC-Latex wird über den Suspensionstank zur Aufbereitungsanlage, z.B. zur PVC-Sprühtrocknungsanlage (Abbildung 2.16) geführt.

Die Sprühtrocknungsanlage besteht aus einem Gleichstromsprühtrockner, dem am Kopf gefilterte und erhitzte Luft zugeführt wird. Anschließend wird in den Heißluftstrom über mehrere Düsen die PVC-Dispersion versprüht, wobei die Endprodukteigenschaften stark von der Art der Versprühung und der Temperaturführung der Trockner ab-

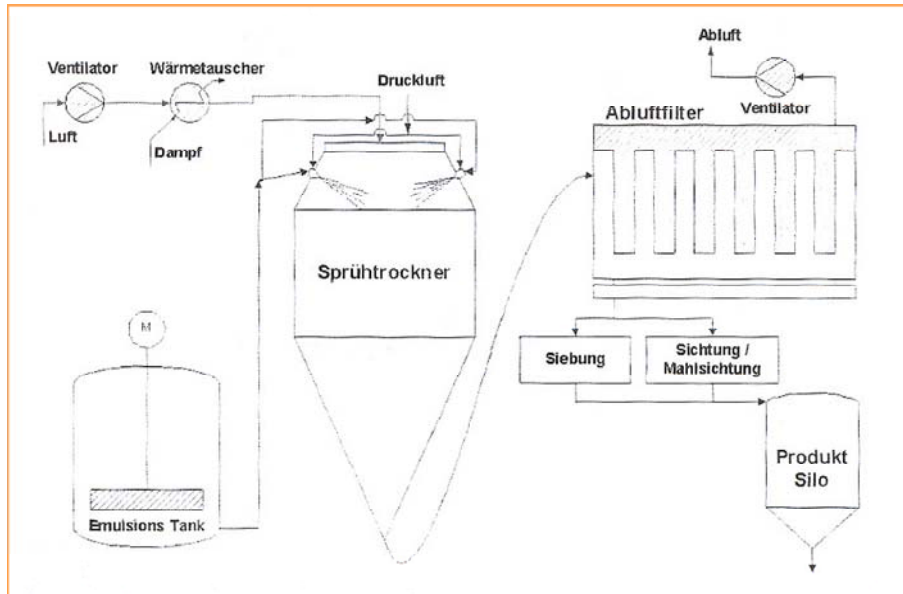


Abbildung 2.16: Trocknung von Emulsions-PVC [26]

hängig sind. Es können sowohl Grob-Typen (Größe ca. $100\ \mu\text{m}$) als auch feinteilige Paste-Typen (Größe zwischen 1 und $10\ \mu\text{m}$) hergestellt werden. Die Austrittstemperatur beträgt bei den Grob-Typen ca. 90°C , wobei festere Agglomerate entstehen, und bei den Paste-Typen ca. 60°C . Das trockene PVC wird in einem Abluftfilter von der Trocknungsluft getrennt und dann über Siebung oder Mahlsichtung ins PVC-Silo geführt.

Abbildung 2.17 stellt REM-Aufnahmen der Sekundärteilchen von dem aufgearbeiteten Emulsions-PVC für Pastenanwendungen (Himbeerstruktur) im Vergleich zu Emulsions-PVC für thermoplastische Anwendungen dar. Die Vergrößerung von Emulsions-PVC von thermoplastische Anwendungen zeigt, dass die ca. $100\ \mu\text{m}$ großen Teilchen aus dem gleichen Primärteilchen aufgebaut sind wie Paste-PVC-Sorten.

Pulverförmiges Emulsions-PVC unterscheidet sich in seiner Morphologie deutlich von dem Suspensions-PVC. Bei der Emulsionspolymerisation entstehen einzelne, kugelförmige Teilchen (Primärteilchen) mit Durchmesser zwischen $0,05$ und $1\ \mu\text{m}$. Während der Trocknung von PVC-Latex bilden die einzelnen Teilchen himbeerartige Aggregate, die so genannten Sekundärkörner, deren Durchmesser zwischen 1 und $100\ \mu\text{m}$ liegt [28]. Die Aggregate zerfallen beim Verarbeitungsprozess leicht in die Primärteilchen. Deswegen sind Emulsionspolymerisate gut geeignet für die Plastisolherstellung. Fertigartikel aus Emulsions-PVC besitzen wegen des höheren Emulgatorgehalts gegenüber Masse- oder Suspensions-PVC verminderte Transparenz, schlechtere elektrische Eigenschaften und nehmen mehr Wasser auf. Der Emulgatorgehalt erleichtert andererseits

die Verarbeitung und verbessert die antistatischen Eigenschaften.

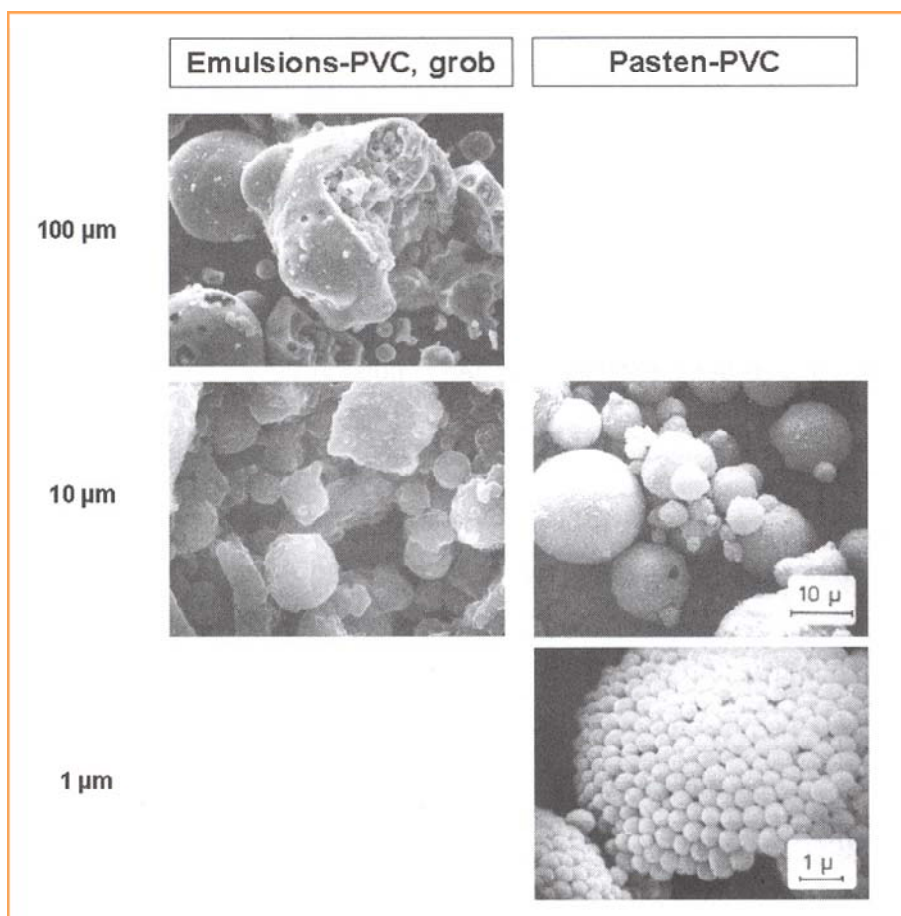


Abbildung 2.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Emulsions-PVC [26]

2.3.2.3 Mikrosuspensionspolymerisation

Das Mikrosuspensionsverfahren nimmt eine Zwischenstellung zwischen dem Emulsions- und dem Suspensionsverfahren ein. Vom Reaktionsablauf her zeigt es eine Verwandtschaft mit den Suspensionsverfahren, da ebenfalls mit einem monomerlöslichen Initiator gearbeitet wird. Man erhält aber ein stabiles, wässriges PVC-Latex (wässrige PVC-Dispersion), das sprühgetrocknet werden kann. So ähnelt es in diesem Punkt dem Emulsionsverfahren. Jedoch ist der Emulgatorgehalt im Vergleich zur Emulsionspolymerisation geringer [22]. Das System Wasser, Vinylchlorid, Emulgator und vinylchloridlöslicher Initiator wird vor der Polymerisation mit Hilfe einer Hochdruck-Pumpe oder Kolloidmühle oder einem Hochgeschwindigkeitsrührer oder durch Ultraschallbehandlung kalt homogenisiert. Durch diese Vorhomogenisierung entstehen feine Vinylchloridtröpfchen, in denen unter langsamem Rühren oder sogar ungerührt die Polymerisation durchgeführt werden kann [30].

Die Mikrosuspensions-PVC-Pulver gehen fast ausschließlich in die Plastisol-Verarbeitung. Der Emulgatorgehalt ist kleiner als bei dem Emulsions-PVC, dementsprechend kleiner sind auch die emulgatorbedingten Einflüsse auf die Eigenschaften.

2.3.2.4 Massepolymerisation

Bei der Massepolymerisation handelt es sich um eine Fällungsreaktion von Polyvinylchlorid in monomerem Vinylchlorid in Abwesenheit von Lösungs- oder Dispergiermitteln. Entscheidend dabei ist, dass PVC in Vinylchlorid nahezu unlöslich ist, und somit bei der Polymerisation sofort PVC in fester Form ausfällt. Daher spricht man von Massepolymerisation oder auch Substanz-Polymerisation. Bei Umsätzen von 15 bis 20 % wird das verbliebene Vinylchlorid auf dem porösen PVC-Korn absorbiert und der weitere Umsatz findet im festen, trockenen Medium statt. Die Polymerisationswärme wird mit Hilfe der Verdampfungskühlung abgeführt [29].

Die Massepolymerisation des Vinylchlorids erfolgt technisch in einem diskontinuierlichen Zweistufen-Verfahren in Druck-Reaktoren unter Rühren bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C [30]. Als Initiatoren eignen sich im Prinzip die gleichen Verbindungen, welche auch bei der Suspensionspolymerisation verwendet werden.

Abbildung 2.18 zeigt das Verfahrensflißschema der Massepolymerisation. In diesem Zweistufen-Verfahren ist auch die Entgasung in die Polymerisation integriert.

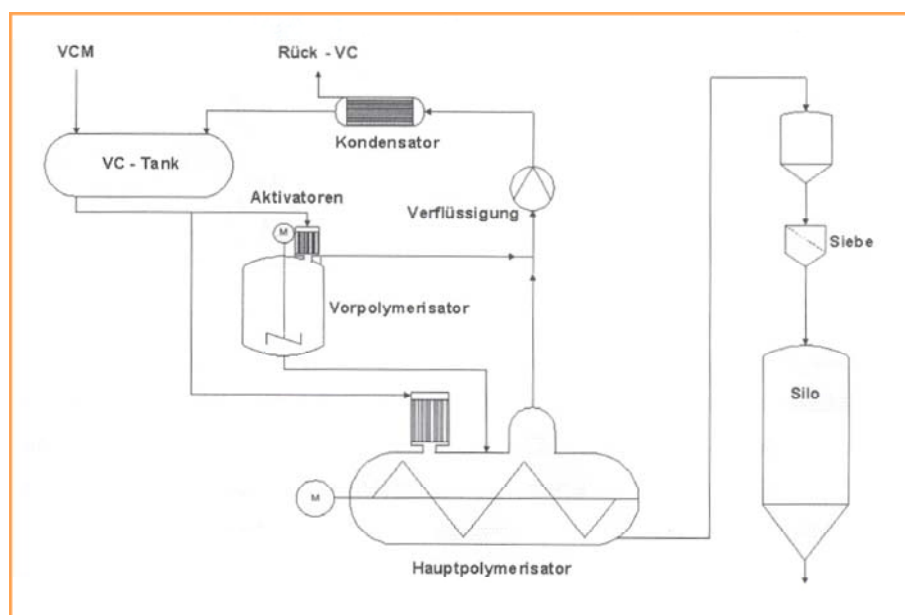


Abbildung 2.18: Verfahrensflißschema der Massepolymerisation [26]

Die erste Stufe der Polymerisation läuft im vertikalen Vorpolymerisationsreaktor ab. Es wird unter Zugabe eines monomerlöslichen Initiators unter intensivem Rühren bis zu einem Umsatz von 10 % polymerisiert. In diesem Reaktor hergestellte PVC-Suspension ist nur bis zu Umsätzen von 15 % durch ein Druckgefälle oder mittels Pumpen in Rohrleitungen transportierbar. Das feinteilige Saatpolymerisat wird in der zweiten Polymerisationsstufe dem horizontalen Hauptreaktor zugeführt und mit der Zugabe von weiterem Initiator und Vinylchlorid bis zum Endumsatz von 80 bis 90 % polymerisiert. Der Vorreaktor arbeitet mit Schnellrührer und der Hauptreaktor mit langsam laufendem Rührer. Reste des Vinylchlorides werden durch Entgasung des Rohproduktes entfernt. Die Entgasung beginnt mit einem Entspannen des Hauptreaktors in das Rück-Vinylchlorid-Systems. Daran folgt eine weitere Absenkung des Druckes mittels Vakuumpumpen. Das zurückgewonnene Vinylchlorid wird in den Prozess zurückgeführt. Nach der Entgasung wird der Hauptreaktor pneumatisch entleert. Das PVC wird von der Förderluft getrennt, dann passiert es ein Sieb zur Abtrennung der Grobanteile und gelangt in einen Abgabesilo [30].

Die Korneigenschaften der Massepolymerisate werden in der ersten Stufe festgelegt. Mit der Rührgeschwindigkeit kann man die Teilchengrößenverteilung bestimmen. Mit der Temperaturregelung im Hauptreaktor wird die Molekularmasse eingestellt. Die Porosität des PVC-Korns wird durch die Polymerisationstemperaturen in beiden Reaktoren und durch den Umsatz im Hauptreaktor beeinflusst [29].

Abbildung 2.19 stellt die REM-Aufnahmen von einem Masse-PVC dar. Die Kornmorphologie ist vergleichbar mit dem eines Suspensions-PVC. Die Oberfläche des Masse-PVC-Kornes sieht jedoch mikroskopisch anders, nämlich sehr rau aus. Die Primärteilchen sind so angeordnet, dass ein Netzwerk feiner Kanäle und Spalten entsteht, welche unmittelbar an der Oberfläche des Pulverkorns münden [26]. Die Pulverkörner des Massepolymerisats sind im Gegensatz zum Suspensionspolymerisat mit keiner Suspensionshaut umgeben.

Da weder ein Emulgator noch ein Suspensionshilfsmittel verwendet werden muss, sind die Produkte reiner als beim Emulsions- oder Suspensionsverfahren [24]. Masse-PVC zeigt aufgrund der nicht vorhandenen Suspensionshaut Vorteile, welche beim Verschmelzen bzw. Gelieren des PVC-Pulvers zum Vorschein kommen. Wegen seiner ausgezeichneten Transparenz und Brillanz wird das Masse-PVC sehr oft im Hohlkörpersektor verwendet.

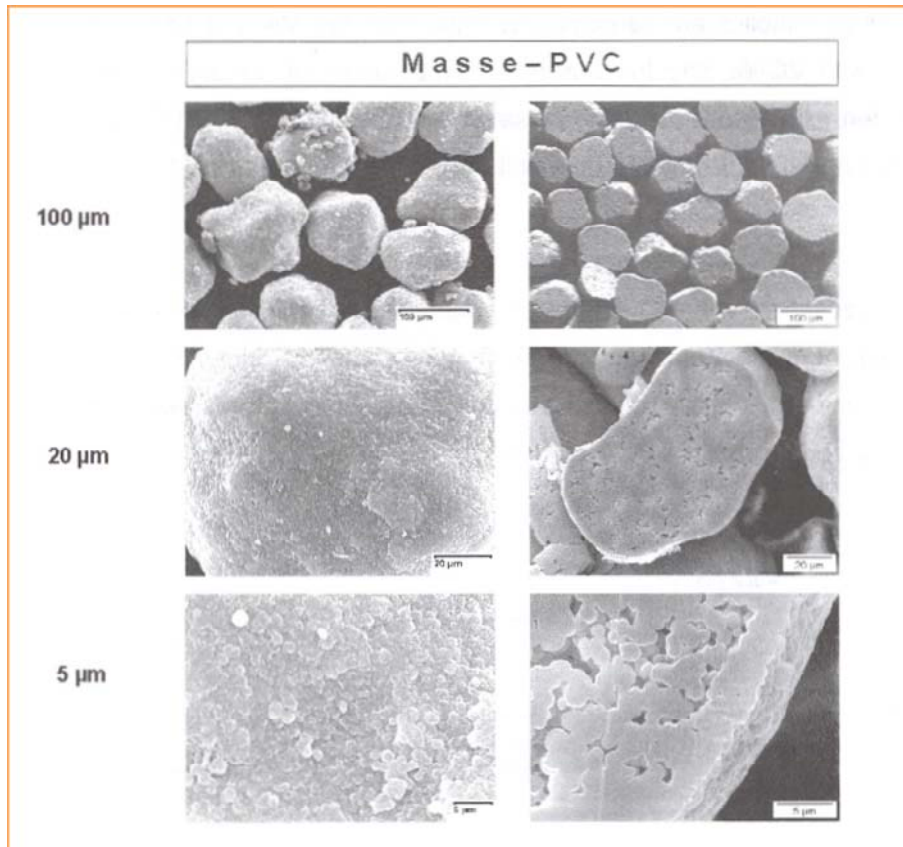


Abbildung 2.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Masse-PVC. Links: Körner von außen; Rechts: innere der Körner [26]

2.4 Additive für die Herstellung und Verarbeitung von PVC-Plastisolen

Polyvinylchlorid kann in unterschiedlicher Weise verarbeitet werden und dabei kommt es nie allein, sondern stets zusammen mit Zusatz- oder Hilfsstoffen zum Ansatz. Dies wird dadurch bedingt, dass Polyvinylchlorid bei höheren Verarbeitungstemperaturen unter Chlorwasserstoffabspaltung zersetzlich ist und daher die Zugabe stabilisierend wirkender Stoffe notwendig ist. Ein anderer Aspekt ist, dass das stabilisierte Polyvinylchlorid die Neigung hat, an den erhitzten Teilen der verwendeten Verarbeitungsmaschinen anzukleben. Um dies zu verhindern, kommt die Zugabe von Gleitmitteln im Betracht. Weitere mögliche Zusatzstoffe sind Farbstoffe und Pigmente um den Gebrauchswert der Fabrikate zu erhöhen, Füllstoffe, die man zwecks Kostenerniedrigung oder zur Erzielung besonderer Eigenschaften (z.B. Lichtschutzmittel) verwendet, spezielle Zusatzstoffe zur Erzielung antistatischer oder flammhemmender Eigenschaften. Wenn Erzeugnisse mit elastischen, weichgummiartigen Eigenschaften gewünscht sind, erfolgt die Verarbeitung zusammen mit Weichmacher. In allen Fällen wird zunächst

durch einen Mischvorgang eine möglichst einheitliche Homogenisierung und Dispergierung der verschiedenen Zusatzstoffe im Polymerisat herbeigeführt [27].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die wichtigsten Verarbeitungshilfsmittel Stabilisatoren, Gleitmittel und Weichmacher sind, und die wichtigsten Funktionsadditive UV-Absorber, Flamminhibitoren, Antistatika, Füllstoffe, Treibmittel und Schlagzähmacher sind.

Die wichtigsten PVC-Verarbeitungsmethoden sind die Extrusion, gefolgt vom Kalandrieren. Die Pastenverarbeitung ist die drittwichtigste Verarbeitungsmethode, dabei wird dem Kunststoff soviel Weichmacher zugefügt, dass er als Paste verarbeitet werden kann [24]. Diese PVC-Pasten, auch PVC-Plastisole genannt, bestehen im einfachsten Fall aus den mit Weichmacher gequollenen Teilchen (Primär- und Sekundär-Teilchen) und der mit gelöstem PVC angereicherten Weichmacherphase [29].

Die PVC-Plastisole können z.B. für die Beschichtung von Textilien verwendet werden. Für die bessere Haftung zwischen PVC und Textilien sorgen die unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten.

In den nächsten Unterkapiteln werden die unterschiedlichen Weichmacher-Sorten, Anorganische-Additiv-Sorten und Haftvermittler-Sorten näher betrachtet.

2.4.1 Weichmacher

Die Weichmacher sind die am häufigsten verwendeten PVC-Additive. Jährlich verbrauchen PVC-Hersteller in Westeuropa etwa 900 kt. Rund 60 % von diesen stammen aus der Stoffgruppe der Phthalsäurediester. Die bekanntesten sind DEHP (Di-ethylhexyl-phthalat), DINP (Di-isononyl-phthalat) und DIDP (Di-isodecyl-phthalat). Sie erreichen einen Marktanteil von über 80 Prozent [64].

Die Weichmacher setzen die Einfriertemperatur von PVC von etwa 80°C auf -10°C bis -30°C herab. Die Menge des vom PVC-Pulver aufgenommenen Weichmachers wird von Korngröße, Kornstruktur und Molekularmasse bestimmt. Der Weichmacher lagert sich zwischen die Makromoleküle, so dass sich ihr Abstand zueinander vergrößert, die Beweglichkeit der Polymerketten erhöht und so die Einfriertemperatur und die Schmelzviskosität erniedrigt werden [29]. Dem PVC werden in der Regel mindestens 20 % Weichmacher zugesetzt.

Es wurden unterschiedliche Theorien für die Erklärung der Weichmachung und Weichmacherwirkung entwickelt. Eine davon ist die Gleittheorie, wobei die Weichmacher als Gleitmittel für die Polymermoleküle betrachtet werden, oder die Solvationstheorie, wonach die Weichmacher solvatisierende Hüllen um die unsymmetrischen Polymerpartikel bilden, oder die thermodynamische Theorie, welche versucht, die zwischenmolekulare Kräfte zwischen Weichmacher und Polymer in Betracht zu ziehen, wonach der Weichmacher die Aufgabe hat, die Verbindungen zwischen den Polymermolekülen untereinander zu lockern, oder die Polaritätstheorie, die besagt, dass die Weichmacher-Moleküle, die polare, unpolare und polarisierbare (Benzol-Ring) Gruppen in ihrer Struktur haben, die Aufgabe haben, durch ihren unpolaren Molekülteile die Dipole der Polymer-Moleküle gegeneinander abzuschirmen, aber mit ihren polarisierbaren Molekülteilen eine ausreichende Stabilität des Systems zu gewährleisten [32].

Die wichtigsten Weichmacher können nach ihrer chemischen Struktur in folgenden Klassen unterteilt werden [22]:

- Phthalsäureester (aliphatische und gemischt aliphatisch-aromatische Phthalsäureester);
- Phosphorsäureester (aliphatische, aromatische, gemischt aliphatisch-aromatische Phosphorsäureester);
- Fettsäureester und Epoxiweichmacher;
- Alkylarylsulfonsäureester;
- Ester aliphatischer Dicarbonsäuren (Adipate, Azelate, Sebasate) und Tricarbonsäuren (Zitrate, Trimellithate);
- Chlorparaffine;
- sonstige Weichmacher (z.B. Polymerweichmacher).

2.4.1.1 Phthalat-Weichmacher

Phthalat-Weichmacher sind Ester der Phthalsäure mit unterschiedlichen Alkoholen. Phthalsäure kann großtechnisch durch katalytische Oxidation (auf Basis von V_2O_5) von Naphthalin oder o-Xylol in speziellen tubularen Reaktoren kontinuierlich hergestellt werden.

Für die Esterifikationsreaktion wurden spezielle Veresterungsverfahren entwickelt. Durch Reaktion von Phthalsäureanhydrid und Alkohol entstehen schon bei Normaltemperatur die Halbester. Die weitere Esterifizierung wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure, p-Toluol-Sulfonsäure oder anderen Katalysatoren (Titanester, Hydroxide, Oxide und organischen Verbindungen von Aluminium, Zirkonium, Zinn, Zink, Molybdän, Wismut, Blei usw.) durchgeführt [32].

Phthalat-Weichmacher sind die meist verwendeten Weichmacher in der PVC-Verarbeitungs-Industrie. Sie sind kostengünstig verfügbar und haben weltweit einen Marktanteil von 86% des Gesamtweichmacherverbrauchs. Die Hälfte davon, etwa ein Drittel des Weichmacherverbrauchs, sind von den Dioctylphthalaten, sowie Di-2-ethylhexylphthalat (DOP oder DEHP) und Diisooctylphthalat (DIOP), besetzt. Diese Phthalat-Weichmacher werden seit über 60 Jahren verwendet [32]. Die Anwendung der einzelnen Phthalat-Weichmacher ist in der Praxis nicht nur von den wichtigeren Weichmachereigenschaften, sondern auch von der Wirtschaftlichkeit abhängig. Wichtige Eigenschaften eines Weichmachers sind die Beständigkeit (Verträglichkeit), Gelier- und Lösetemperatur, Grad der erreichbaren Flexibilität bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen (Wirksamkeit), Oberflächenverlust bei höheren Gebrauchstemperaturen (Flüchtigkeit), Extraktions-Diffusionsverluste und die elektrischen Eigenschaften [31].

Abbildung 2.20 zeigt die chemische Konstitution der Phthalat-Weichmacher.

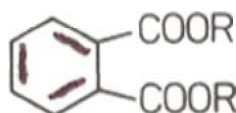


Abbildung 2.20: Chemische Konstitution der Phthalat-Weichmacher. R bedeutet Alkyl- bzw. Arylgruppe (gleichartig oder gemischt)

Durch Variationen der Alkyl- oder Arylgruppe R sind viele Produkte möglich. Einige der wichtigeren Phthalat-Weichmacher sind im Folgenden geschildert:

- **Di(2-ethylhexyl)phthalat (DOP oder DEHP)**: Standardweichmacher für PVC, mit Geliervermögen für PVC, gute Hitze-, Kälte-, Wasserbeständigkeit, mäßige Flüchtigkeit und ausgezeichnete Reinheit;
- **Diisooctylphthalat (DIOP)**: ähnlich wie DOP, aber mit geringerer Weichmacherwirksamkeit und schlechterer Wärmestabilität;

- **Diisononyphthalat (DINP)**: geringere Gelierwirkung als DOP, geringere Flüchtigkeit und viel günstigere Kältefestigkeit;
- **Diisodecylphthalat (DIDP)**: hat im Vergleich mit DOP geringere Gelierwirkung, weniger flüchtig, geringere weich machende Wirkung, höhere Temperaturen verlangen Stabilisierung mit Antioxidantien;
- **Dibutylphthalat (DBP)**: sehr guter Gelierer für PVC, sehr flüchtig, nur anteilmäßig eingesetzt, auch für Epoxidharze geeignet;
- **Di-n-alkyl(6-10)-phthalat**: etwas weniger gelierfreudig als DOP, mit erheblich bessere Kältewirksamkeit, niedrigere Pastenviskosität und geringere Flüchtigkeit. Die Alkylketten besitzen hierbei eine Länge von 6 bis 10 C-Atomen;
- **Di-n-alkyl(9-11)-phthalat**: geringere Gelierfreudigkeit als DOP, mit sehr guter Kältefestigkeit, sehr geringe Flüchtigkeit. Die Alkylketten besitzen hierbei eine Länge von 9 bis 11 C-Atomen [32].

Bei den Phthalsäureestern verbessern sich durch den polarisierbaren Benzolkern die Gelierwirkung und die Verträglichkeit mit PVC, aber mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole wird diese Wirkung geschwächt. Die Weichmacherwirksamkeit wird durch Verzweigungen der Alkoholreste erniedrigt, aber parallel dazu steigt die Plastisol-Viskosität. Die Flüchtigkeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole ab. Das flüchtige Dibutylphthalat wird als Abmischung mit höhermolekularen Phthalaten angewendet. Die Auswahl des Weichmachers muss also sehr sorgfältig vorgenommen werden.

Ein wichtiger umweltpolitischer Aspekt ist bei Weich-PVC, dass es in manchen Einsatzbereichen durch die enthaltenen Phthalat-Weichmacher teilweise physiologisch bedenklich ist. Der Einsatz von Phthalat-Weichmachern ist insbesondere für Spielzeuge problematisch. Die Weichmacher können über Hautkontakt und Speichel in den Körper der Kinder gelangen. Insbesondere wurde Di-ethylhexyl-phthalat (DEHP oder DOP) durch eine EU-Arbeitsgruppe im Jahr 2000 als fruchtschädigend und fruchtbarkeits-schädigend eingeschätzt. Daher wurden einige Phthalat-Weichmacher zur Herstellung von Spielzeug für Kleinkinder in der EU schon im Jahre 1999 verboten. Auch die Verwendung von Weich-PVC in Lebensmittelverpackungen und in den medizinischen Produkten ist problematisch [60]. Am 6. Juli 2005 hat das Europäische Parlament die Verwendung von sechs Phthalat-Weichmachern in Plastikspielzeug von Kindern endgültig verboten. Damit wurde das temporäre Verbot vom Jahre 1999 bestätigt. Drei

Phthalate, DEHP (Di-ethylhexyl-phthalat), DBP (Di-butyl-phthalat) und BBP (Butyl-benzyl-phthalat), werden verboten, das heißt ihre Konzentration in Kinderspielsachen darf nicht über 0,1 Prozent des Plastikanteils liegen. Drei weitere Phthalate, DINP (Di-isononyl-phthalat), DIDP (Di-isodecyl-phthalat) und DNOP (Di-n-octylphthalat), wurden in allen Spielsachen verboten, die Säuglinge und Kleinkinder in den Mund nehmen. Gleichzeitig wurde eine Überprüfung von Plastik in medizinischen Produkten angekündigt [63].

2.4.1.2 Polyester-Weichmacher

Polyester-Weichmacher besitzen einen Marktanteil von ca. 5%. Sie werden auch als Polymer- oder Permanentweichmacher bezeichnet. Im allgemein handelt es sich um Polyester von zweibasischen Säuren wie Adipin-, Sebazin-, Azelain- oder Phthalsäure mit Diolen, deren Molmasse zwischen 850 und 3500 liegt. Polyesterweichmacher, deren Extraktionsbeständigkeit mit der Viskosität ansteigt, allerdings bei abnehmender plastifizierender Wirkung, werden nur dann verwendet, wenn Flecken-, Öl-, Fett-Beständigkeit und geringe Wanderungstendenz gewünscht werden [32].

In dieser Arbeit wurde ein Phthalsäurepolyester (Ultramoll PP) untersucht. Die Phthalsäurepolyester sind im Allgemeinen leicht verarbeitbar, aber sie haben, relativ zu anderen Polyester-Weichmacher, nur geringere Öl-, Fett-, Benzinbeständigkeit und etwas ungünstigere Kälteflexibilität. Sie kommen meistens nur für Spezialanwendungen zum Einsatz.

2.4.1.3 Phosphat-Weichmacher

Phosphate sind die ältesten PVC-Weichmacher. Ihr Marktanteil von dem Gesamtweichmacherverbrauch liegt bei 7 %. Sie finden Verwendung bei PVC, Polyacrylaten und Cellulosederivaten [31]. Phosphat-Weichmacher sind nach den Phthalat-Weichmachern die wichtigsten und meist verwendeten Weichmacher bei der PVC-Verarbeitung. Wegen ihrer flammhemmenden Eigenschaft, guten Wetterfestigkeit und Extraktionsbeständigkeit sind sie sehr geschätzt.

Abbildung 2.21 zeigt die chemische Konstitution der Phosphat-Weichmacher. Der Alkoholrest kann aus Alkyl- oder Arylgruppen bestehen, wobei die drei Gruppen gleich oder aber auch unterschiedlich sein können.

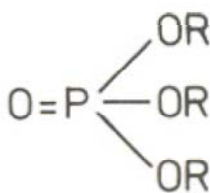


Abbildung 2.21: Chemische Konstitution der Phosphat-Weichmacher. R bedeutet Alkyl- bzw. Arylgruppe (gleichartig oder gemischt)

Phosphat-Weichmacher werden durch die Reaktion von Phosphoroxichlorid mit Alkoholen oder Phenolen in Anwesenheit von Katalysatoren, wie Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid oder Bleioxid, hergestellt. Die aliphatischen Alkohole reagieren heftig und stark exotherm, deswegen ist eine gute Kühlung notwendig. Bei aromatischen Alkoholen (Phenol, Kresol, Xylenol) hingegen muss erwärmt werden. Gemischte Ester können hergestellt werden, indem man im ersten Schritt mit Phenol in höherer Temperatur und dann im zweiten Schritt mit Alkanol bei tiefer Temperatur esterifiziert. Der Schmelzpunkt, die Viskosität und freie Phenolverbindungen sind die charakteristische Produktkennzahlen für die Phosphat-Weichmacher [31].

Einige der wichtigsten Phosphat-Weichmacher zusammen mit ihrer wichtigeren Eigenschaften sind im Folgenden geschildert:

- **Tri(2-ethylhexyl)phosphat**: lichtbeständig und flammwidrig, verleiht PVC-Pasten niedrige Viskosität und hat gute Kältefestigkeit;
- **Trichlorethylphosphat**: aktiv flammhemender Weichmacher, hohe Benzinresistenz, aber schlechte Verträglichkeit mit PVC;
- **(2-Ethylhexyl)diphenylphosphat**: guter Gelierer für PVC, ähnliche weichmachende Wirkung wie DOP, aber lichtempfindlicher als dieses, wasserfest und guter Rauchdichteverminderer, gute flammhemende Wirkung, geringe Extraktion durch Wasser und Benzinkohlenwasserstoffe, ausreichende Kältefestigkeit;
- **Kresyldiphenylphosphat**: gibt Plastifikate mit guten mechanischen Eigenschaften, flammhemend aber lichtempfindlich, sehr schwerflüchtig;
- **Triphenylphosphat**: fast unbrennbarer Weichmacher, unlöslich in Benzin, gute Lichtstabilität;
- **Trikresylphosphat**: guter flammwidriger Weichmacher, geeignet für technische PVC-Artikel, die mechanisch hoch beansprucht werden, seine weich machende

Wirkung ist niedriger als bei DOP, seine Kältefestigkeit ist gering, aber seine Dauerhaftigkeit in den Plastifikaten ist ausgezeichnet [32].

Die günstigsten Eigenschaften besitzt das (2-Ethylhexyl)diphenylphosphat. Durch Chlorierung der organischen Phosphate werden flammfestere Weichmacher hergestellt. Reine Alkylphosphate sind relativ flüchtig. Die Eigenschaften der Arylphosphate sind stark von der Stellung, Größe und Verzweigung der Alkylsubstituenten abhängig [31]. Eine negative Wirkung der Phosphat-Weichmacher ist, dass sie den thermischen Abbau von PVC beschleunigen.

2.4.1.4 Epoxidierte Pflanzenöle

Neben den Ester-Verbindungen kommen als Weichmacher für PVC noch Epoxide wie epoxidiertes Sojabohnenöl (ESO), epoxidiertes Leinöl (ELO), epoxidiertes Baumwollsaatöl und Chlorparaffine zum Einsatz [33]. Neben den weich machenden Eigenschaften und neben der geringeren Neigung zum Wandern besitzen sie als HCl-Akzeptoren auch Stabilisator-Eigenschaften [32]. Die HCl-Akzeptor-Eigenschaft ist eine Folge der Reaktivität der Epoxygruppe, die leicht unter Ringspaltung zu öffnen ist, und dabei die Fähigkeit erlangt, den beim Zersetzungsprozess des Polyvinylchlorids abgespaltenen Chlorwasserstoff zu binden.

Ihre Herstellung erfolgt durch Einwirkung von organischen Persäuren oder Gemischen von organischen Säuren und Wasserstoffperoxyd auf die entsprechenden ungesättigten Verbindungen [27].

2.4.2 Anorganische Additive

2.4.2.1 Füllstoffe

Füllstoffe sind Zusätze in fester Form, die sich betreffend ihrer Zusammensetzung und Struktur wesentlich von dem Kunststoff unterscheiden. Es handelt sich meist um anorganische und seltener um organische Materialien. Wir kennen inaktive Füllstoffe oder Extender-Füllstoffe, deren Aufgabe ist, das Volumen zu erhöhen und den Preis zu erniedrigen, und aktive oder verstärkende Füllstoffe, die für die Verbesserung mechanischer und physikalischer Eigenschaften zum Einsatz kommen. Früher war die kosten-

senkende Wirkung wichtiger, in neuerer Zeit steht aber die Eigenschaft verbessernde Wirkung im Vordergrund. Bei Polyvinylchlorid werden im Gegensatz zu den anderen Thermoplasten hauptsächlich nur inaktive Füllstoffe eingesetzt, weil die aktiven Füllstoffe seine mechanischen Eigenschaften nicht verbessern können [34].

Nach ihrer Herkunft unterscheiden wir mineralische Füllstoffe und nicht mineralische Füllstoffe. Die wichtigsten mineralischen Füllstoffe sind folgende:

- Calciumcarbonat $CaCO_3$ (Kalksteinmehl, Marmormehl, Kreide);
- Calcium-Magnesium-Carbonat $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomitmehl);
- Aluminiumsilicate $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ bzw. $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ (Kaolin, China Clay);
- Siliciumdioxid SiO_2 (Quarzmehl);
- Magnesiumsilicate (Asbestmehle und -fasern: Chrysotil/Hornblende-Gemisch, Talkum $Mg(OH)_4(Si_8O_{20})$) wechselnder Zusammensetzung;
- Bariumsulfat $BaSO_4$ (Schwerspat);
- Aluminium-Kalium-Natrium-Silicate wechselnder Zusammensetzung (Glimmer).

Die wichtigsten nicht mineralischen Füllstoffe sind folgende:

- Synthetisches Calciumcarbonat, Kieselsäuresilicate und Bariumsulfat;
- Metalle und Metaloxide;
- Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$;
- Ruß und Graphit (Kohlenstoff);
- Holzmehl, Korkmehl und dgl.;
- Füllstoffe aus Naturfasern [40].

In dieser Arbeit wurde von den oben genannten Füllstoffen natürliches Calciumcarbonat $CaCO_3$ (Kreide) und Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ näher untersucht.

Natürliche Calciumcarbonate, insbesondere die aus der geologischen Kreidezeit stammenden Kreiden, sind die wichtigsten Füllstoffe für PVC. Kreide-Pulver können

sowohl unbehandelt wie auch oberflächenbehandelt verwendet werden. Kreiden mit guter Qualität haben einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis $1,5\ \mu\text{m}$ und sind völlig frei von abrasiven Siliziumverbindungen. Mit diesem Füllstoff werden bei Weich-PVC und bei Plastisolen folgende Eigenschaftsverbesserungen erreicht:

- gute Dispergierung aller Mischungsbestandteile;
- nur geringer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften;
- oberflächenbeschichtete Produkte mit kleiner spezifischer Oberfläche haben weniger Weichmacher und Additivadsorption;
- bessere Oberfläche der Fertigprodukte, kleinerer Gleitmittelbedarf;
- teilweiser Ersatz von teuren Weißpigmenten;
- Salzsäureakzeptor-Wirkung;
- Verbesserung der Alterungsbeständigkeit und dadurch Einsparung von Stabilisatoren;
- Verbesserung der Haftung und Klebkraft der Plastisole;
- Verbesserung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften;
- Verhinderung des Klebens auf den Maschinenteilen;
- feine Kreiden verursachen im Gegensatz zu den anderen Füllstoffen nur sehr geringe Abrasion in Verarbeitungsmaschinen;
- gute Lagerfähigkeit;
- Verbilligung des Endprodukts [34].

Aluminiumhydroxid erhöht die Flammfestigkeit der Produkte und wird vor allem in Rückenbeschichtungen textiler Bodenbeläge eingesetzt. Es wirkt im Gegensatz zu Al_2O_3 nicht abrasiv. Seine flammhemmende Wirkung wird bei Flammenschutzmitteln näher betrachtet.

2.4.2.2 Flammschutzmittel

Die thermoplastischen Kunststoffe sind organische Verbindungen mit viel Kohlenstoff und Wasserstoff, und als solche sind sie mehr oder weniger leicht brennbar. Für viele ihrer Anwendungen müssen sie jedoch brandschutztechnischen Anforderungen entsprechen, d.h. sie müssen in der Regel mit Flammschutzmitteln versehen werden.

Ein ideales Flammschutzmittel sollte sich problemlos in den Kunststoff einarbeiten lassen, mit ihm gut verträglich sein, ohne die Kunststoffeigenschaften zu verändern. Es sollte die Substratfarbe nicht nachteilig verändern, gute Licht- und UV-Stabilität aufweisen, sowie alterungsbeständig sein. Seine Wirkung muss unterhalb der Zersetzungstemperatur des Kunststoffes beginnen und über den gesamten Temperaturbereich der Kunststoffzersetzung erhalten bleiben [35].

In Abhängigkeit von Ihrer Beschaffenheit können die Flammschutzmittel den Verbrennungsprozess physikalisch und/oder chemisch in der Fest-, Flüssig- oder Gasphase hemmen.

Physikalische Wirkung:

- Kühlung, durch endotherme Prozesse (z.B. Aluminiumhydroxid);
- Ausbildung einer Schutzschicht. Die brennbare Phase wird durch eine Schutzschicht von der Verbrennungszone abgeschildert (z.B. Phosphor-Verbindungen);
- Verdünnung, durch Zugabe inerte Stoffe und Stoffe, die bei ihrer Zersetzung inerte Gase entwickeln (z.B. Aluminiumhydroxid).

Chemische Wirkungen:

- Reaktion in der Gasphase. In der Gasphase werden die radikalische Kettenreaktionen durch das Flammschutzmittel abgebrochen (z.B. halogenhaltige Flammschutzmittel);
- Reaktionen in der festen Phase:
 - Beschleunigung der Polymerzersetzung durch das Flammschutzmittel, die ein verstärktes Fließen des Polymers verursacht (z.B. Peroxyde);

- Erzeugung einer verkohlten Schicht auf der Oberfläche des Polymeren durch das Flammschutzmittel (z.B. Phosphor-Verbindungen).

Die wichtigsten und in dieser Arbeit untersuchten Flammschutzmittel für Polyvinylchlorid sind die folgenden:

Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) ist zur Zeit das am häufigsten verwendeten Flammschutzmittel, weil es sehr preiswert ist und sich sehr gut in Kunststoffe einarbeiten lässt. Zwischen Temperaturen von 180° und 200°C beginnt sich $Al(OH)_3$ in Al_2O_3 umzuwandeln, welches eine endotherme mit Wasserdampfabgabe verbundene Reaktion darstellt:



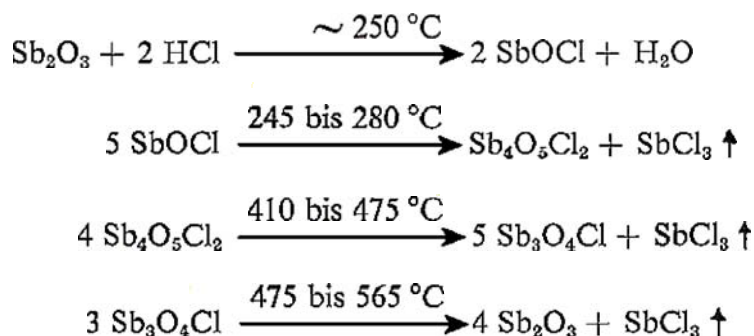
Diese Reaktion löst während des Verbrennungsprozesses folgende brandhemmende Vorgänge aus:

- Kühlung infolge der endothermen Zersetzung, dadurch werden weniger Pyrolyseprodukte gebildet;
- Ausbildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche des Substrats gebildet aus Al_2O_3 und Verkohlungsprodukten;
- der gebildete Wasserdampf wirkt in der Gasphase verdünnend und als sauerstoffverdrängendes Schutzgas [41].

Borhaltige Verbindungen (z.B. Zinkborate: $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$ **oder** $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$) wirken durch endotherme, stufenweise Wasserabgabe und durch Ausbilden eines schützenden glasartigen Überzugs.

Die Mischung verliert ihr Hydratwasser. Die Schmelze von B_2O_3 erweicht bei 325°C und beginnt ab 500°C zu fließen und bildet an der Oberfläche des Polymers einen glasartigen Schutzschicht, der den Kunststoff schützt und die Bildung brennbarer Gase verhindert [35].

Synergismus Halogen/Antimon. Antimontrioxid (Sb_2O_3) hat für sich allein keine erkennbare Flammschutzwirkung, aber zusammen mit halogenhaltigen Verbindungen. So ergibt sich mit PVC eine gute synergistische Flammschutzwirkung.



Die wichtigsten Reaktionen laufen in der Gasphase durch Eingriff in die Radikalkettenreaktion ab. Nach einer Theorie von Pitts entsteht im ersten Schritt aus Antimonoxid und Chlorwasserstoff Antimonoxidchlorid (SbOCl). In den nächsten Schritten bilden sich innerhalb eines breiteren Temperaturbereichs höhere Antimonoxidchloride, wobei immer wieder auch Antimontrichlorid entsteht [35]. Aufgrund dieser Reaktionen wird Antimonchlorid schrittweise im Temperaturbereich von 245 bis 565°C abgegeben. Die einzelnen Schritte verlaufen endotherm und dadurch sorgen für die Abkühlung des Systems. Das eigentliche Flammenschutzmittel ist das Antimonchlorid (SbCl_3), welches als Radikalfänger wirkt [41].

2.4.2.3 Farbmittel

Bei den Farbmitteln kann man zwischen Farbstoffen und Pigmenten unterscheiden. Pigmente besitzen im Kunststoffbereich die weitaus größte Bedeutung. Die Pigmente sind unter den üblichen Verarbeitungs- und Anwendungsbedingungen praktisch unlöslich in Kunststoffen. Demgegenüber sind die Farbstoffe löslich in Kunststoffen. Die Teilchengröße eines Pigments liegt im Bereich von ca. 0,01 bis ca. 1 μm , aber man unterscheidet zwischen Primärteilchen und Agglomeraten. Primärteilchen besitzen wegen ihrer geringen Teilchengröße eine Tendenz sich zusammenzulagern, und dadurch entstehen die Agglomerate. Die Größe und Größenverteilung der Aggregate beeinflussen ihre koloristischen Eigenschaften. Bei Einfärbung müssen die Pigment-Agglomerate zerteilt, vom Kunststoff benetzt und homogen verteilt werden. Diese gleichzeitig ablaufenden Vorgänge nennen wir Dispergierung [36].

Für die Polyvinylchlorid-Verarbeitung stehen sehr viele Pigmente und Farbstoffe zur Verfügung, so dass Polyvinylchlorid nahezu in jedem Farbton sowohl transparent als auch opak hergestellt werden kann. Die Einfärbung ist nicht nur von den Farbeigenschaften des Pigments abhängig, sondern auch von den vielfältigen gegenseitigen Ein-

flüssen zwischen Pigment und Mischung. Diese Einflüsse können sowohl vom Polyvinylchlorid als auch von den Zusatzstoffen herrühren. Zum Beispiel kann PVC, besonders wenn es unzureichend stabilisiert ist, Chlorwasserstoff abspalten, oder alkalische Anteile enthalten, die von Katalysator- oder Emulgatorresten stammen. Solche Säure- oder Alkalispuren können Verfärbungen verursachen. Weitere Fehlerquellen können auftreten, wenn das Pigment nicht mit den anderen Mischungsbestandteilen abgestimmt ist und mit diesen chemisch reagieren kann. Vor Verwendung eines Pigments muss seine Migrationsfestigkeit getestet werden. Die Dispergierbarkeit des Pigments im Polymerisat spielt auch eine wichtige Rolle bei der Einfärbung [27].

Zum Einfärben des Polyvinylchlorids werden sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet. Die wichtigsten anorganischen Pigmente sind folgenden [36]:

- Titandioxid - das wichtigste Weißpigment;
- Chromgelb/Molybdatrot-Pigmente - gelb-rot;
- Cadmium-Pigmente - gelb und rot;
- Nickel- und Chromtitan-Gelb-Pigmente - gelb;
- Eisenoxid-Pigmente - gelb, rot, braun und schwarz;
- Kobalt-Pigmente - blau und grün;
- Ultramarin-Pigmente - blau und violett;
- Chromoxidgrün - grün;
- Chromeisenbraun - braun;
- Ruß - schwarz.

In dieser Arbeit wurde das Titandioxid-Pigment spektroskopisch untersucht.

Titandioxid (TiO_2) ist das wichtigste Weißpigment für Polyvinylchlorid und wird aus dem stark eisenhaltigen Erz Ilmenit ($TiO_2 : FeO$) hergestellt. Je nach Herstellverfahren unterscheidet man folgende Titandioxid-Typen:

- Chlorid-Pigmente - Titandioxid über das Zwischenprodukt $TiCl_4$, hergestellt durch Chlorierung;

- Sulfat-Pigmente - Titandioxid über Aufschluss mit Schwefelsäure und Abtrennung der Eisenverbindungen.

Grundsätzlich wird zwischen den zwei TiO_2 -Modifikationen Anatas und Rutil unterschieden. Anatas ist photochemisch sehr aktiv [42]. Durch photochemische Aktivität kann die oxidative Zerstörung der Kunststoffoberflächen beschleunigt werden. Als Ergebnis tritt das sogenannte Kreiden auf. Diese Oxidationstendenz wird durch gezielte Oberflächenbehandlung geschwächt, trotzdem wird die Verwendung der Modifikation Anatas nur dann empfohlen, wenn seine geringere Härte für die herzustellende Plastik besondere Wichtigkeit besitzt [36].

Für Kunststoffe wird hauptsächlich die Rutil-Modifikation verwendet. Sie hat einen Brechungsindex von 2,7, d.h. sichtbares Licht wird nicht absorbiert, sondern mit hoher Intensität reflektiert. Das Reflexionsvermögen des TiO_2 -Pigments wird neben dem Brechungsindex auch von der Teilchengröße beeinflusst. Qualitativ gute TiO_2 -Pigmente weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 0,25 μm auf. Zur Verhinderung negativer Wechselwirkungen des TiO_2 mit kurzwelliger UV-Strahlung werden die TiO_2 -Teilchen mit einer Beschichtung von SiO_2 , Al_2O_3 und Zirkoniumoxiden versehen [33].

2.4.3 Haftvermittler

Der Haftvermittler ist der Hauptbestandteil eines Bindemittels, manchmal sogar der einzige Komponente des Bindemittels. Das Bindemittel bildet durch sein Bindevermögen die zusammenhängende Schicht oder den zusammenhängenden Film [37].

Bei den PVC-Plastisol-Beschichtungen dichter Polyamid- und Polyestergewebe ist die Verwendung eines Haftvermittlers erforderlich. Ein Haftvermittler hat die Aufgabe, die Haftung am Untergrund zu sichern. Hierbei werden Ein- oder Zweikomponenten-Isocyanatsysteme in Grundstrichpasten eingearbeitet. Diese Grundstrichpasten werden über Streichanlagen aufgerakelt und im Gelierkanal angeliert. Die Isocyanatsysteme bewirken bei synthetischen Trägermaterialien eine chemische Haftvermittlung, wodurch eine hohe Trennfestigkeit gewährleistet wird. Die Haftvermittler reagieren mit Molekülgruppen, die aktiven Wasserstoff enthalten (wie Wasser, Alkohole, Amine), und bilden Polyurethane und Polyureide [38]. Abbildung 2.22 zeigt die chemische Struktur von Polyurethan, wobei R^1 und R^2 niedermolekulare oder sogar schon polymere aliphatische oder aromatische Gruppen sein können.

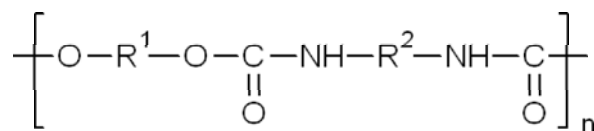


Abbildung 2.22: Polyurethan

In dieser Arbeit wurden drei Isocyanat-Haftvermittler-Sorten näher betrachtet und untersucht.

Das **Toluylen-di-isocyanat (TDI)** kann in zwei Isomerenform erscheinen: 2,6- und 4,6-Isomer. Abbildung 2.23 zeigt die chemische Struktur von Toluylen-2,4-diisocyanat.

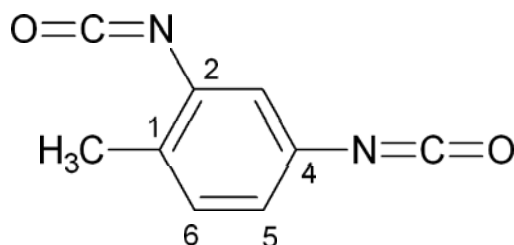


Abbildung 2.23: 2,4-Toluylen-di-isocyanat (TDI)

Die Isocyanatgruppen von 2,4-Toluylen-di-isocyanat besitzen unterschiedliche Reaktivität. Bei Normaltemperatur ist die NCO-Gruppe in 4-Stellung um einen Faktor von 8 reaktiver als die Gruppe in 2-Stellung [39].

Der zweite in dieser Arbeit behandelte Isocyanattyp ist das **4,4'-Diphenylmethan-di-isocyanat (MDI)**. Abbildung 2.24 zeigt die chemische Struktur von 4,4'-Diphenylmethan-di-isocyanat.

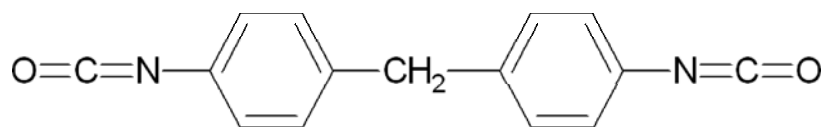


Abbildung 2.24: 4,4'-Diphenylmethan-di-isocyanat (MDI)

MDI besteht aus bei 39,5°C schmelzenden Kristallen, die beim längeren Lagern dimerisieren. Es hat einen sehr niedrigen Dampfdruck und so ist es bei der Handhabung und Verarbeitung viel weniger bedenklich als TDI [39].

Als Drittes wurde ein **Präpolymer mit Isocyanat** Gruppen untersucht. Ein Präpolymer mit Isocyanatgruppen kann z.B. durch die Trimerisation von Toluyden-di-

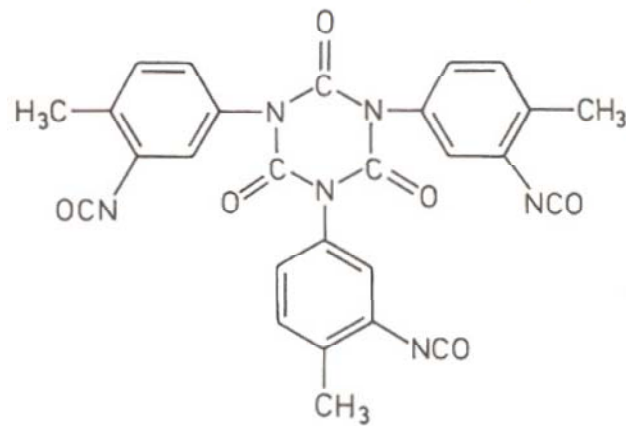


Abbildung 2.25: Polyisocyanat aus drei TDI-Molekülen

isocyanat entstehen. Abbildung 2.25 zeigt die chemische Struktur dieses Trimeren. Die Trimerisation erfolgt in Anwesenheit von Katalysatoren (Natriumformiat, Kaliumacetat, tertiären Amine, usw.). Die Molekülvergrößerung durch Isocyanuratbildung bewirkt, dass der Dampfdruck im Verhältnis des ursprünglich eingesetzten Diisocyanates stark herabgesetzt und die Isocyanatfunktionalität erhöht wird [39].

Kapitel 3

Stand der Literatur

Ziel von in der Literatur berichteten infrarotspektroskopischen Untersuchungen des Polyvinylchlorids war die Bestimmung der durch unterschiedliche mechanischen Einflüsse bewirkten Veränderung der Isotaktizität, die Bestimmung der durch mechanochemische Vorbehandlungen bewirkten Veränderungen seiner kristallinen Struktur, der Vergleich der Isotaktizitätsaufklärung mit anderen Methoden, Bestimmung der Wirkung von unterschiedlichen Lösemitteln auf seine kristalline Struktur und die Bestimmung des PVC-Gehalts unterschiedlicher PVC-Erzeugnisse.

Im Bereich der PVC-Additive wurden infrarotspektroskopisch die unterschiedlichen multifunktionalen Additiv-Systeme (Mischungen von unterschiedlichen Additiven) qualitativ und quantitativ und das Verhalten der unterschiedlichen PVC-Plastisol-Typen während der Gelierung und Verschmelzung untersucht. Ferner wurde die Identifizierung der unterschiedlichen Bestandteile komplexer PVC-Systeme mit Hilfe verschiedener Spektren-Suchprogramme, eine qualitative und quantitative Analyse unterschiedlicher PVC-Weichmacher-Systeme, eine Qualitätskontrolle der unterschiedlichen epoxidierten Sojabohnenöl-Proben und eine Prozessanalyse bei der Verarbeitung unterschiedlicher PVC-Additiv-Systemen durchgeführt. Es wurden unterschiedliche anderen Analysetechniken mit infrarotspektroskopischen Untersuchungen (z.B. bei PVC-Stabilisator-Systemen) verglichen und im Fall der PVC-Additiv-Systeme die Möglichkeit untersucht, Infrarot-Messtechnik mit Dünnschichtchromatographie zu verknüpfen.

In den folgenden Abschnitten wird auf die entsprechenden Literaturstellen genauer eingegangen.

3.1 Infrarotspektroskopische Untersuchungen von PVC

Von Nekane Guarrotxena, Jose-Luis. Millan [43] wurde das dichroitische Verhalten der C-Cl Valenzschwingungs-Banden bei 615 cm^{-1} und 637 cm^{-1} im Infrarotspektrum eines Polyvinylchlorid-Filmes in Abhängigkeit von unterschiedlichen Streckungen des Filmes untersucht. Die Messungen wurden mit parallel und senkrecht zu der Streckrichtung polarisiertem Licht durchgeführt und auf diese Weise das dichroitische Verhältnis ($R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$) bestimmt. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass sich durch diese Methode isotaktische von syndiotaktische Strukturformen sehr gut unterscheiden lassen und bei der Streckung des PVC-Filmes irreversible Umwandlungen der isotaktischen in die syndiotaktische Struktur stattfinden.

Xi Xu und Shaoyun Guo [44] haben in ihrer Arbeit unterschiedliche PVC-Sorten nach mechano-chemischer Bearbeitung untersucht. Das Ziel der mechano-chemische Bearbeitung, in diesem Fall Vibromahlen, ist die Verarbeitbarkeit des PVC durch Verkleinern seiner Korngrößen zu verbessern. An Hand der FT-IR-Spektroskopie wurde die Veränderung der Kristallinität des PVC in Abhängigkeit von der Bearbeitungszeit verfolgt. Insbesondere die Banden bei 635 cm^{-1} , 604 cm^{-1} und 1427 cm^{-1} , welche charakteristisch für die kristalline Struktur sind, und die Banden bei 615 cm^{-1} und 1435 cm^{-1} , welche charakteristisch für die amorphe Struktur sind, wurden näher untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass mit steigender Bearbeitungszeit die mittlere Korngröße immer kleiner, der amorphe Struktur-Anteil immer größer und somit die Verarbeitbarkeit immer besser wird.

G. A. Voyiatzis, K. S. Andrikopoulos, G. N. Papatheodorou, E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, J. A. Kapoutsis, S. H. Anastasiadis und G. Fytas [45] haben die Orientierung der PVC-Moleküle innerhalb eines PVC-Filmes an Hand der Polarisations-FT-IR-Reflexions-Spektroskopie und der Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht. Die Orientierung wurde im Verhältnis zu uniaxialen Streckung des PVC-Filmes beobachtet. Die FT-IR-Reflexions-Daten wurden mit Hilfe der Kramers-Kronig Transformation in Absorptionsspektren umgewandelt. Die Orientierungsgrad wurde an Hand des dichroitischen Verhältnisses bei den C-Cl-Valenz-Schwingungsbanden zwischen 613 cm^{-1} und 639 cm^{-1} und bei der CH_2 -Rock-Schwingung bei 960 cm^{-1} diskutiert. Durch die thermische Dehydrochlorierung enthaltene Polyketten wurden mit Raman-Spektroskopie untersucht und die Ergebnisse für die Bestimmung der Parameter der Orientierungsfunktion verwendet. Als Ergebnis dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Bestimmung

des Orientierungsgrades der PVC-Moleküle unter den oben genannten Verhältnissen an Hand der beiden Techniken sehr gut möglich ist.

Yu. V. Glazkovskii, A. N. Zav'yalov, N. M. Bakardzhiev, I. I. Novak [46] haben pulverförmige PVC-Proben, die aus unterschiedlichen Lösungen wiedergewonnen wurden, untersucht. Es wurde festgestellt, dass sie unterscheidbar sind, trotz der Ähnlichkeit ihrer kristallinen Struktur, welche mit Röntgen-Diffraktions-Spektroskopie bestimmt wurde. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde bewiesen, dass diese Differenzen auf die Unterschiede in ihrem amorphen Teil zurückzuführen sind. Dabei wurden insbesondere die Banden bei 615 cm^{-1} und bei 1434 cm^{-1} , welche charakteristisch für die amorphe Struktur sind, untersucht.

In der Arbeit von Josef Majer [47] wurde die Intensität der C-Cl Valenzschwingungsabsorption mit der Intensität der den Kristallinitätsgrad des PVC charakterisierenden Absorptionsbande im Bereich zwischen 600 cm^{-1} und 700 cm^{-1} bei unterschiedlicher Taktizität verglichen. Die Bande bei 690 cm^{-1} entspricht der ataktischen Struktur und die Bande bei 635 cm^{-1} ist für den kristallinen Anteil des PVC charakteristisch. Es wurde festgestellt, dass die Intensität der Bande bei ca. 635 cm^{-1} mit der Steigerung des syndiotaktischen Anteils in PVC wächst, wobei auch eine Verschiebung in Richtung von 640 cm^{-1} auftritt. Diese Bande kann also für die Bestimmung des Kristallinitätsgrades von PVC verwendet werden. Die Kristallinität des PVC wächst nach jedem Erhitzen auf $170 - 190^\circ\text{C}$.

Shuhua Zhou, Yili Liu, Zhicheng Zhou, Lianghong Tan und Jin Wang [48] haben eine Methode für die schnelle qualitative und quantitative Analyse von PVC-Erzeugnissen an Hand der FT-IR-Spektroskopie und Thermo-Gravimetrie ausgearbeitet. Die unbekannte Probe wurde im ersten Schritt pyrolysiert und anschließend die entstandenen Pyrolyse NMR-spektroskopisch identifiziert. Mit FT-IR-Spektroskopie wurde diese Identifizierung kontrolliert. Der PVC-Gehalt in diesen Produkten konnte so mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden.

3.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen von bei der PVC-Verarbeitung verwendeten Additiven

Dana Garcia, Farrel Borden und Eric Bouveresse [49] haben in die in der PVC-verarbeitenden Industrie verwendeten Multifunktional-Additiv-Systeme mit Hilfe der NIR-Spektroskopie und chemometrischen Auswertemethoden qualitativ und quantitativ untersucht. Ein Multifunktional-Additiv-System kann Modifikatoren, unterschiedliche Hilfsstoffe, Weichmacher, Gleitmittel, Stabilisatoren und Füllstoffe enthalten, die wichtig für die PVC-Verarbeitung sind. Die NIR-Spektren wurden im Bereich von 1000 nm (10000 cm^{-1}) bis 2500 nm (4000 cm^{-1}) mit Hilfe der Reflexions-Technik aufgenommen. In diesem Spektralbereich wurden folgende charakteristische Bereiche erwähnt: Der Bereich von 2200 nm (4545 cm^{-1}) bis 2500 nm (4000 cm^{-1}) typisch für CH -, CH_2 -, CH_3 -Kombinationsschwingungen, der Bereich von 1800 nm (5556 cm^{-1}) bis 2100 nm (4762 cm^{-1}) typisch für C-O/O-H-Kombinationsschwingungen, der Bereich von 1500 nm (6667 cm^{-1}) bis 2000 nm (5000 cm^{-1}) typisch für den ersten Oberton von CH , CH_2 , CH_3 , ArH und der Bereich von 1100 nm (9091 cm^{-1}) bis 1300 nm (7692 cm^{-1}) typisch für den zweiten Oberton von CH , CH_2 , CH_3 , ArH . Als chemometrische Vorbehandlung der Spektren wurde die zweite Ableitung eingesetzt. Bei der qualitativen Analyse wurde als chemometrische Auswertemethode die PCA (principal component analysis) verwendet. Die quantitative Kalibration wurde an Hand der PLS-Methode (partial least squares) aufgestellt. Als Ergebnis dieser Arbeit wurde festgestellt, dass es sehr gut möglich ist, die unterschiedlichen Bestandteile des Systems zu identifizieren, sogar auch ihre Konzentrationen zu ermitteln und Proben mit Unregelmäßigkeiten herauszufiltrieren. Die Schnelligkeit der Analysen-Methode wurde betont.

A. Marcilla, M. Beltran, J. C. Garcia und D. Mang [50] haben das Verhalten von PVC-Plastisol während der Gelierung und Verschmelzung mit Hilfe der ATR-FTIR-Technik (Attenuated total Reflectance-Fourier Transform IR Spectroscopy) untersucht. Ein Plastisol ist eine feine PVC-Suspension in Weichmacher. Es kann darüber hinaus weitere PVC-Additive beinhalten. Drei unterschiedlichen Weichmacher wurden verwendet: DBP (Di-isobutyl-phthalat), DOP (Di-isooctyl-phthalat) und DIDP (Di-isodecyl-phthalat), wobei Plastisole mit unterschiedlichen Weichmacher-Konzentrationen untersucht wurden. Bei der ATR-Technik wurde ein KRS-5 Kristall eingesetzt. Die Plastisolprobe befand sich zwischen dem KRS-5 Kristall und einer beheizten Oberfläche. Die Temperatur wurde allmählich mit drei unterschiedlichen Erwärmungsgeschwindigkeiten von $5^\circ\text{C}/\text{Min}$, $10^\circ\text{C}/\text{Min}$ und $15^\circ\text{C}/\text{Min}$ bis $150\text{-}170^\circ\text{C}$ erhöht und dann auf gleichem

Weg abgekühlt. Alle 14 Sekunden wurde eine Messung durchgeführt. Es wurden insbesondere die PVC-Banden bei 1435 cm^{-1} und 613 cm^{-1} (CH_2 -Wagging-Schwingung und C-Cl-Valenzschwingung) und die für den Weichmacher charakteristische Banden bei 1280 cm^{-1} (C-O-Valenzschwingung) studiert. Es wurde festgestellt, dass die Bandenintensität des Weichmachers während der Zunahme der Temperatur abnimmt und die Bandenintensität des PVC wächst, wahrscheinlich deswegen weil der Weichmacher zunehmend von den PVC-Körnern adsorbiert wird, eine Schwellung der PVC-Partikel auftritt und gleichzeitig die PVC-Mobilität zunimmt. Bei der Abkühlung bleiben die Bandenintensitäten im allgemein unverändert, was zeigt, dass der Gelierungs-Prozess irreversible Veränderungen hervorruft.

Dana Garcia [51] hat an Hand unterschiedlicher industrieller Beispiele die Möglichkeiten dargestellt, mit FT-IR-Mikroskopie und modernen Spektren-Suchprogrammen an Hand unterschiedlicher Spektrenbibliotheken bei der PVC-Verarbeitung auftauchende Fragestellungen zu beantworten. Es wurden komplexe PVC-Systeme, mit Modifikatoren, Gleitmitteln, Weichmachern, Füllstoffen und Stabilisatoren als Beispiel erwähnt. Eine grobe Trennung der Komponenten kann durch Extraktion mit Hilfe unterschiedlicher Lösemittel durchgeführt werden. Ausgangspunkt der spektroskopischen Untersuchungen waren die IR-Spektren der reinen möglichen Systemkomponenten. An Hand dieser Spektren kann man die Bestandteile der PVC-Systeme identifizieren und bei den nicht identifizierbaren Bestandteilen einen Suchvorgang in Spektrenbibliotheken initiieren. Diese Arbeit gibt eine Reihe von spezifischen Beispielen mit verunreinigten oder fehlerhaften PVC-Systemen, bei denen die IR-spektroskopische Methode verbunden mit Spektren-Suchprogramme gute Ergebnisse erzielt. Hierbei ging es um die qualitative Identifizierung einzelner Komponenten von bestimmten PVC-Additiv-Systemen, während es in der vorliegenden Arbeit um die Diskriminierung unterschiedlicher in der PVC-Verarbeitung verwendeten PVC- bzw. Additiv-Sorten geht.

In der Arbeit von Kazumitsu Saeki, Kimito Funatsu, Kazutoshi Tanabe [52] wurden unterschiedlichen PVC/Weichmacher-Mischungen mit der NIR-Spektroskopie untersucht. Für die Mischungen wurden unterschiedliche Weichmacher so wie Di-isooctyl-phthalat (DOP), Di-isononyl-phthalat (DINP), Di-octyl-adipat (DOA), Tri-octyl-trimellitat (TOTM) und Polyester verwendet. Für die quantitative Analyse wurden auch Mischungen mit unterschiedlichen Weichmacher-Konzentrationen hergestellt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Methode der neuronalen Netze [53, 54]. Bei den Spektren wurden folgende Vorbehandlungsmethoden angewendet: Normierung, Glättung, zweite Ableitung und anschließend noch mal Normierung. Die qualitative Analyse zeigte eine sehr gute Unterscheidbarkeit der Proben in Abhängigkeit vom Weichmachertyp.

Lediglich Proben mit DOP unterschieden sich von Proben mit DINP sehr gering. Bei der quantitativen Kalibration wurden gute Voraussagen erzielt. Zum Vergleich wurden die spektralen Daten auch mit PCA (principal component analysis) im Fall der qualitativen Analyse und mit PLS (partial least squares) im Fall der quantitativen Analyse ausgewertet. Als Schlussfolgerung stellte sich heraus, dass bessere Ergebnisse mit der Methode der neuronalen Netze zu erzielen sind. Es wurde festgestellt, dass man im Verhältnis zu den herkömmlichen Analysen-Methoden (GC, MS, NMR) mit IR-Spektroskopie und neuronalen Netzen PVC-Müll schneller und zerstörungsfreier identifizieren und klassifizieren kann, was besonders wichtig für die Wiederverwertungsindustrie ist.

Von Manfred H. Pahl und Michael Grosse-Aschhoff [55] wurden unterschiedliche für die Fensterprofil-Herstellung verwendete PVC-Mischungen mit der NIR-Spektroskopie untersucht. Die untersuchten Mischungen enthielten außer PVC Stabilisator, Füllstoff (Kreide) und Gleitmittel. Es wurde Referenzproben mit unterschiedlichen Additiv-Konzentrationen hergestellt, nahinfrarotspektroskopisch vermessen und anschließend eine quantitative Kalibration aufgestellt. Die verwendete Chemometrie-Software bot als quantitative Kalibrationsmethode die multilineare Wellenlängenregression (MLR) und PLS (partial least squares) an. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass sich mittels Nahinfrarot-Spektroskopie in einem einzigen Messvorgang die Konzentrationen aller Komponenten einer PVC-Mischung erfassen lassen. Die übliche Beschränkung der Analysen von Mischgütern auf nur eine kritische Komponente entfällt.

Die Qualität des epoxidierten Sojabohnenöls (ESO), das als Weichmacher und Wärmestabilisator für PVC-Filme Anwendung findet, wird durch die Epoxidierungsgrad (EI), durch die Zahl der enthaltenen Doppel-Bindungen in Form des Iod-Index (II) und durch seinen Wassergehalt charakterisiert. In der Arbeit von Thais F. Parreira, Marcia M. C. Ferreira, Henrique J. S. Sales und Wanderson B. De Almeida [56] wurden ESO-Proben in unterschiedlichen Phasen des Epoxidierungsprozesses mit der NIR-Spektroskopie untersucht, und die enthaltenen Spektraldaten wurden mittels einer Dreikomponenten-Analyse mit Hilfe der PLS (partial least squares) quantitativ ausgewertet. Bei den Proben wurde der Wassergehalt mit Karl Fischer Titration, der Zahl der Doppelbindungen iodometrisch und der Epoxidierungsgrad an Hand der Reaktion von HBr mit dem Epoxidring ermittelt. Für das Modell wurden jeweils 50 Proben bezüglich jedes Parameters analysiert und mit 10 unabhängige Proben die Validierung durchgeführt. Das Ergebnis war für den Epoxidierungsgrad ausgezeichnet, für den Wassergehalt und die Iodzahl sehr gut. Damit wurde bewiesen, dass die NIR-Spektroskopie kombiniert mit chemometrischen Auswertemethoden auch in diesem industriellen Be-

reich sehr nützlich ist.

D. Fischer und K.-J. Eichhorn [57] haben die Möglichkeit untersucht, ob eine in-line Prozess-Analyse mit der NIR-Spektroskopie bei der Verarbeitung von Polymeren durchführbar sei. Im Rahmen dieser Arbeit haben sie unter anderem ein PVC-Additiv-System während des Extrusionsverfahrens untersucht. Die Mischung enthielt außer PVC mehrere Additive, Modifikatoren und Gleitmittel. Während des Extrusions-Prozesses wurden die Konzentrationen dieser Komponenten verfolgt. Die Mischung war nicht transparent, deswegen erfolgte die Spektrenaufnahme an Hand der Diffuse-Reflexions-Technik. Für die Streulicht-Korrektur wurde die MSC-Vorbehandlungs-Methode (Multiplicative Scatter Correction) vor der Kalibrierung angewendet. Der chemometrische Modellaufbau wurde mit PLS (partial least squares) und Kreuzvalidierung an Hand von 110 Spektren geleistet. Der Korrelationskoeffizient zwischen realen und gemessenen Konzentrationen betrug im Fall des Gleitmittels 0,97 und im Fall des Modifikators 0,95, und es ergab sich eine mittlere Standardabweichung für das Gleitmittel von $\pm 0,27\%$ und für den Modifikator von $\pm 0,89\%$. Die Ergebnisse haben ausreichend bewiesen, dass eine effektive Prozess-Analyse bei der Polymer-Verarbeitung mit Hilfe der NIR-Spektroskopie möglich ist.

M. W. Mackenzie und J. Sellors [58] haben einen Vergleich zwischen IR-Transmissions-, Diffuse-Reflexions- und Photo-Akustischer-Spektroskopie als Untersuchungstechnik für die quantitative Verfolgung der chemischen Veränderungen bei einem PVC/Stabilisator-System im Lauf der thermischen PVC-Zersetzung durchgeführt. Der verwendete Stabilisator war Dibutylzinn-bis-butylmaleat. Die PVC-Mischung wurde bei einer Temperatur von 190°C behandelt. Die Transmissions-Messungen wurden an Hand dünn-schichtiger Proben, die unter Druck geformt wurden, bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Photo-Akustischen-Technik wurde Helium als Kopplungs-Gas verwendet. Bei der thermischen Zersetzung des PVC entsteht HCl und eine C=C Doppelbindung. Die Salzsäure wird von dem Stabilisator aufgefangen, wobei Maleinsäure-Anhydrid und Dibutylzinn-dichlorid entsteht. Diese chemische Veränderungen wurden im Spektralbereich von 1900 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} (in diesem Bereich befindet sich die C=O Valenzschwingung der Estergruppe, der Carboxylatgruppe und der Anhydridgruppe und die C=C Valenzschwingung der Maleatgruppe) verfolgt. Es wurde eine Kalibration mit einer Serie von Referenzproben aufgestellt, und an Hand dieser Kalibration wurden die Konzentrationsveränderungen bei der thermischen Einwirkung vorausgesagt. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die geeignetste Methode für quantitative Bestimmungen bei Polymeren, die flüchtige Komponenten enthalten (in diesem Fall Maleinsäure-Anhydrid), die IR-Transmissions-Spektroskopie ist, weil die Proben-

vorbereitung ausreichend schnell und die Probenoberfläche gepresst und glatt ist, was die Entweichung der volatilen Komponenten erschwert. Demgegenüber benötigt man bei der Diffuse-Reflexions-Technik und bei der Photo-Akustischen-Technik raue Oberflächen, so dass die Proben speziell vorbereitet werden müssen, wobei ein Teil der flüchtigen Komponenten entweichen kann. Die letzteren Techniken sind in solchen Fällen nur für qualitative Analysen geeignet.

In der Arbeit von Wenxuan He, Robert Shanks und Gandara Amarasinghe [59] wurde eine neue und schnelle Methode basierend auf Verknüpfung der Dünnschicht-Chromatographie (TLC) und FT-IR-Mikroskopie für die Trennung, Detektierung und Identifizierung von Polymer-Additiven ausgearbeitet. Der Analyt wurde auf eine BaF_2 -Platte mit Hilfe einer speziellen Kapillar-Technik übertragen und anschließend mit FT-IR-Mikroskopie analysiert. Als Beispiel wurden einige Stabilisatoren für Polypropylen und einige Weichmacher für PVC (Di-butyl-Phthalat und Di-isooctyl-Phthalat) untersucht. Es wurden gute Ergebnisse mit ganz kleinen Mengen von Proben ($0,5 \mu g$) erzielt und die Dauer einer Analyse (TLC + FT-IR-M) betrug weniger als 20 Minuten.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1 Gerätebeschreibung

Zur Messung eines Infrarot-Spektrums benötigt man ein Gerät, mit dem die Transmission der infraroten Strahlung einer Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgezeichnet werden kann. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Spektrometers.

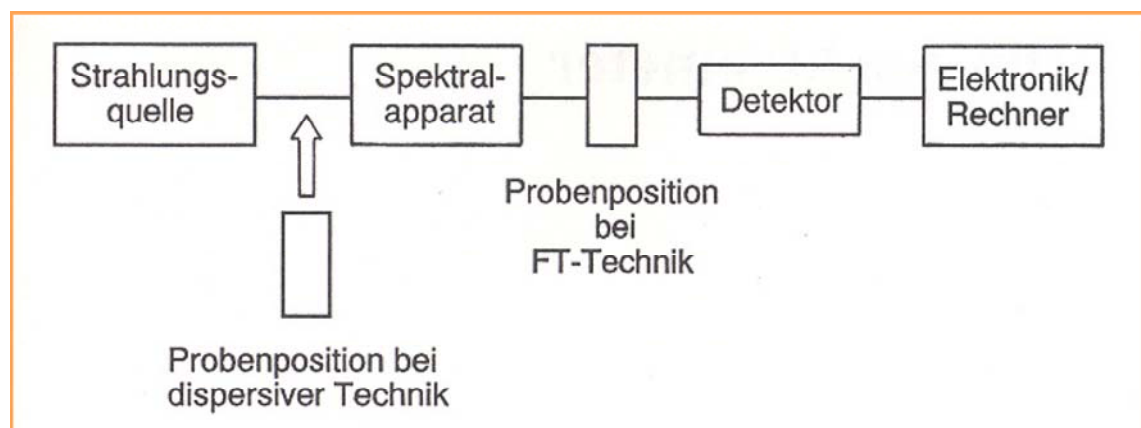


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Spektrometers [4]

Als Strahlungsquelle im IR-Bereich werden thermische Strahler in Form von glühenden festen Körpern gebraucht. Sie zeigen eine Intensitätsverteilung, welche vom Planckschen Strahlungsgesetz beschrieben wird, und nicht gleichförmig ist, sondern ein Maximum bei einer bestimmten Frequenz aufweist. Typische Strahlungsquellen in diesem Bereich sind der Nernst-Stift, ein Stäbchen aus Y- und Zr-Oxid, sowie der Globar, der aus Siliziumcarbid besteht. Die Arbeitstemperatur beträgt beim Nernststift ca. 1900°C und beim Globar ca. 1350°C. Im nahen Infrarot kann als Lichtquelle eine einfache Wolf-

rambandlampe verwendet werden [7].

Die verwendeten Detektoren können in zwei Hauptkategorien eingestuft werden. Die erste Kategorie beinhaltet die thermischen Detektoren, deren Detektionseigenschaft auf Temperaturänderungen als Folge der Strahlungsabsorption beruht. Beim Bolometer tritt eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, bei den Thermoelementen eine Änderung der Thermospannung, in pyroelektrischen Detektoren der temperaturabhängige pyroelektrische Effekt auf. Zu dieser Kategorie gehören noch die pneumatischen Detektoren. Die andere Kategorie der Strahlungsempfänger sind die photoelektrischen Detektoren, bei denen die Detektion auf eine direkte Wechselwirkung der Photonen mit hier vorliegenden Halbleitermaterialien zurückzuführen sind, deren Empfindlichkeiten sehr stark wellenlängenabhängig sind. Ihr Arbeitsprinzip beruht auf dem inneren lichtelektrischen Effekt, wobei die Phänomene der Photoleitfähigkeit sowie der Photospannung gemessen werden [4].

Die heutzutage erhältlichen IR-Spektrometer bedienen sich vorwiegend der Fourier-Transform-Technik, wobei das gesamte Spektrum durch zu Hilfenahme eines Interferometers gleichzeitig aufgenommen wird. Ein FT-Spektrometer liefert die gesamte Information zum Spektrum in Form eines Interferogramms. Die Wandlung in das gewünschte Transmissionsspektrum erfolgt mit Hilfe der Fourier-Transformation, die eine mathematische Methode zur Zerlegung einer Kurve in eine Summe von Sinus- und Kosinusfunktionen darstellt. Bei den dispersiven Geräten verwendet man als Spektralapparat einen Monochromator auf Basis eines optischen Gitters oder eines Prismas, mit denen das Spektrum unter Verwendung schrittweise aufgenommen wird. In den folgenden Unterkapiteln werden die verwendeten Spektrometer ausführlicher beschrieben werden.

4.1.1 Spectrum-One Spektrometer

Der Spectrum-One Spektrometer der Firma Perkin-Elmer verwendet die Fourier-Transform-Technik, wobei das gesamte IR-Spektrum ($5000 - 450 \text{ cm}^{-1}$) unter zu Hilfenahme eines so genannten Michelson-Interferometers (Abbildung 4.2) gleichzeitig erfasst wird.

Das Michelson-Interferometer teilt den von der Lichtquelle kommenden Strahl mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Strahlen von nahezu gleicher Leistung auf. Nach der Rekombination dieser beiden kohärenten Strahlen wird dann die Intensität des kombinierten Strahls als Funktion der durch den Vorschub des beweglichen Spiegels bestimmten

Weglängendifferenz zwischen den beiden Einzelstrahlen gemessen. Das so aufgezeichnete Interferogramm kann anschließend durch Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet werden [1]. Die erhaltenen Interferogramme enthalten die gesamte Strahlungsabsorption einer Probe nach Wellenlänge und Intensität als Fouriersumme aller Spektrallinien. [3]

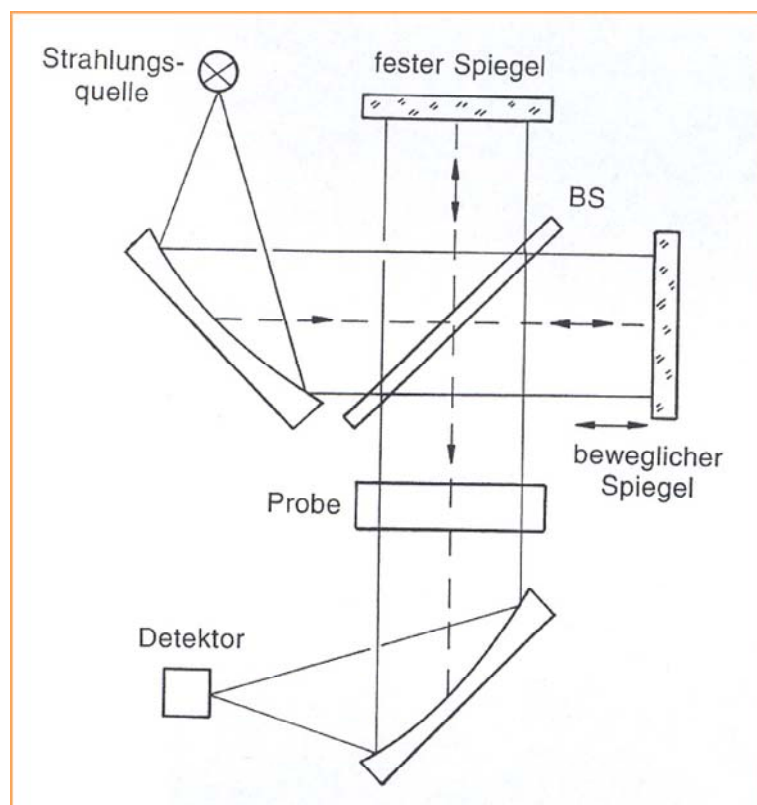


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers [4]

Obwohl die Spektrengewinnung nur durch die rechenintensive Fourier-Transformation möglich ist, und somit immer eine direkte Kopplung an ein Rechensystem erfordert, zeichnet sich diese Technik im Gegensatz zur herkömmlichen dispersiven Technik durch eine Reihe von Vorteilen aus. Die Messung aller Wellenlängen erfolgt gleichzeitig. Daraus ergibt sich eine Verteilung des Rauschens des Detektors über den gesamten Spektralbereich. Das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert sich damit, verglichen mit einem dispersiven Gerät, proportional zu \sqrt{n} , wobei n für die Zahl der Spektralelemente steht. Dieser Vorteil wird als Multiplex- oder Fellgett-Vorteil bezeichnet. Die Verwendung von kreisrunden Blenden anstatt Spalten führt zu mehr Lichtdurchsatz, was sich in einem um etwa zwei Zehnerpotenzen höheren optischen Leitwert bemerkbar macht (Durchsatz- oder Jaquinot-Vorteil). Durch das Interferenzmuster eines He/Ne-Lasers als Referenz, ergibt sich eine sehr hohe Wellenzahlgenauigkeit (Connes-Vorteil). [2]

Als IR-spektrometrische Präparationstechniken wurden in dieser Arbeit die Diamant-

ATR-Technik und die Diffuse-Reflexions-Technik verwendet.

4.1.1.1 Diamant-ATR-Technik

Beim Übergang der Strahlung von einem optisch dichteren Medium in ein optisch dünneres beobachtet man je nach Einfallswinkel entweder Brechung oder Reflexion. Die abgeschwächte Totalreflexion, ATR (Attenuated Total Reflectance), ist eine innere Totalreflexion (s. Abbildung 4.3).

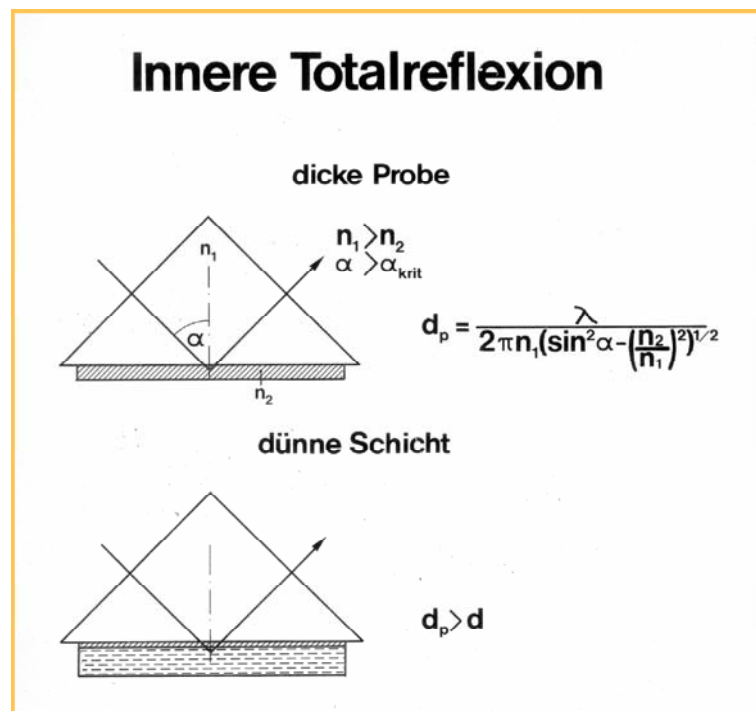


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der inneren Totalreflexion [65]

Der IR-Messstrahl wird dabei unter einem bestimmten Winkel auf die Kristalloberfläche mit angepresstem Probenmaterial gerichtet. Die Voraussetzungen einer Totalreflexion sind, dass der Einfallswinkel α des Strahles größer als der Grenzwinkel α_{krit} der Totalreflexion ist und der Brechungsindex des Kristalls n_1 größer als der Brechungsindex der Probe n_2 ist.

$$\alpha_{krit} = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (4.1)$$

- α_{krit} - Grenzwinkel der Totalreflexion;
- n_2 - Brechungsindex des optisch dünneren Mediums;

n_1 - Brechungsindex des optisch dichteren Mediums.

Die Gleichung 4.1 zeigt die Abhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion (α_{krit}) von den Brechungsindices des optisch dünneren bzw. des optisch dichteren Mediums. Man beobachtet Totalreflexion, wenn der Einfallswinkel α größer als α_{krit} ist.

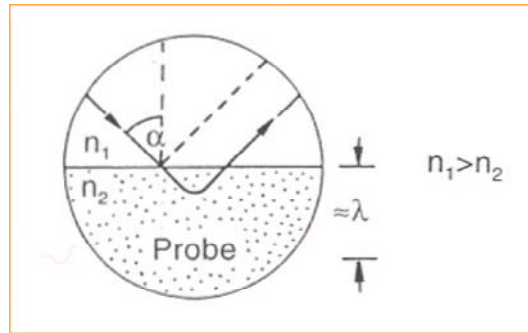


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der abgeschwächten Totalreflexion [4]

Bei der ATR-Technik macht man sich zu Nutze, dass die Strahlung trotz Totalreflexion auch in das dünnere Medium etwas eindringt und von diesem abgeschwächt wird (s. Abbildung 4.4). Dabei tritt analog zu Transmissionsmessungen Absorption auf, die spektroskopisch genutzt werden kann. Daher spricht man von abgeschwächter Totalreflexion (englisch: Attenuated Total Reflection).

Für die Eindringtiefe der Strahlung in die Probe gilt der folgende Zusammenhang:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (4.2)$$

d_p - Eindringtiefe;

α - Einfallswinkel;

λ - Wellenlänge der Strahlung;

n_2 - Brechungsindex des optisch dünneren Mediums;

n_1 - Brechungsindex des optisch dichteren Mediums.

Die Gleichung 4.2 sagt ein unbeschränktes Anwachsen der Eindringtiefe bei Annäherung an den Grenzwinkel der Totalreflexion voraus, wobei dieser Effekt praktisch nicht verwendbar ist, weil gleichzeitig die Fresnel-Reflektivität stark reduziert wird.

Bei Messungen nahe dem Grenzwinkels entstehen auch Spektrenverzerrungen, die die spektralen Informationen verfälschen können [4].

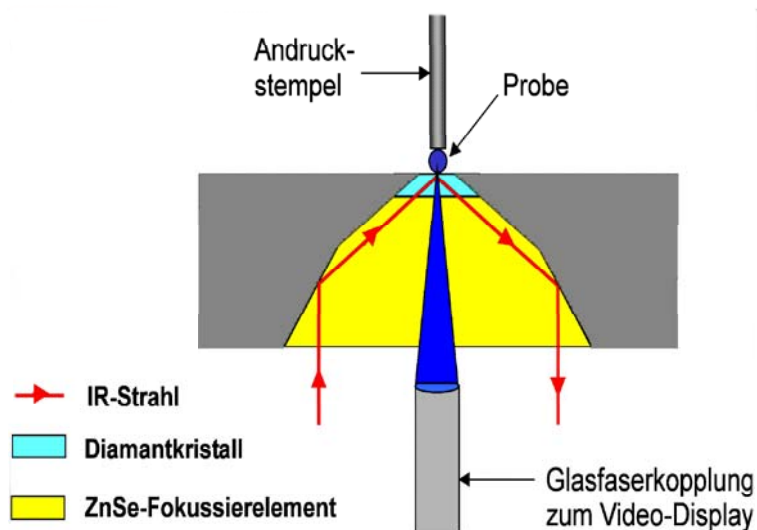


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung einer Diamant-ATR-Einheit [65]

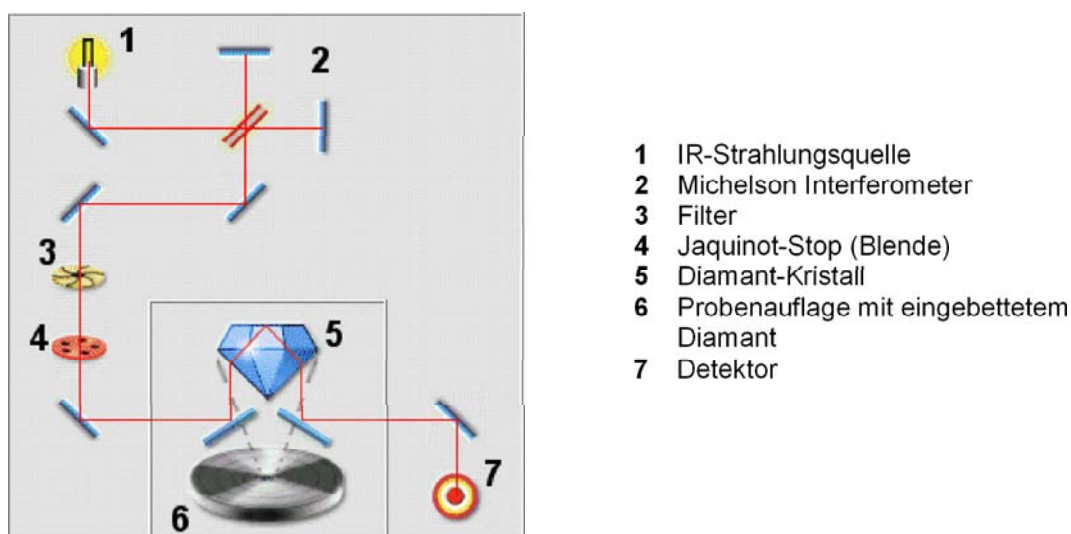


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau von Spectrum-One FT-IR Spektrometer mit Diamant-ATR-Einheit [5]

Für die Diamant-ATR-Technik wird als optisch dichteres Medium ein Diamant verwendet, auf den die Probe gepresst wird. Die Abbildung 4.5 zeigt die schematische Darstellung der Diamant-ATR-Einheit mit ZnSe-Fokussierelement.

Die Abbildung 4.6 stellt den schematischen Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers für die Aufnahme von Spektren mit der Diamant-ATR-Technik dar.

4.1.1.2 Diffuse-Reflexions-Technik

Die diffuse Reflexion gehört wie auch die gerichtete Reflexion zu den Methoden der äußeren Reflexion (Abbildung 4.7). Die diffuse Reflexion erfolgt an ideal rauen Oberflächen. Der IR-Messstrahl wird dabei unter einem bestimmten Winkel auf das pulverförmige Probenmaterial gerichtet. Es entstehen Wechselwirkungen zwischen IR-Strahlung und Probe, die sich in einem komplexen Zusammenspiel von Reflexions-, Absorptions-, Beugungs- und Reflexions-Absorptions-Vorgängen äußern. Die diffuse Reflexion erfolgt in alle Raumrichtungen.

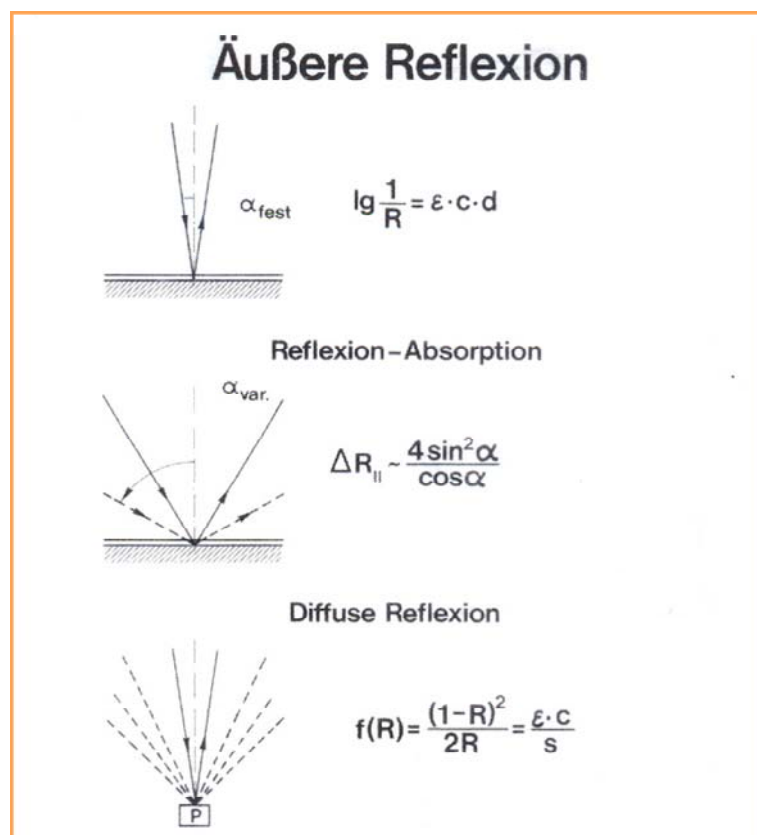


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen äußeren Reflexionsarten [65]

Mathematisch kann man die diffuse Reflexion mit Hilfe der Gleichung von Kubelka-Munk beschreiben [6]:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\epsilon \cdot c}{s} \quad (4.3)$$

R - relatives Reflexionsvermögen der Probe bei theoretisch unendlicher Schichtdicke, stellt das Verhältnis aus Strahlungsdichte der Probe und

Strahlungsdichte eines nicht absorbierenden Standards dar;

- s** - Streukoeffizient als Funktion der Partikelgrößenverteilung;
- ϵ** - dekadischer Extinktionskoeffizient;
- c** - Konzentration.

Gleichung 4.3 entspricht dem Lambert-Beer'schen Gesetz in der Transmissionsspektroskopie.

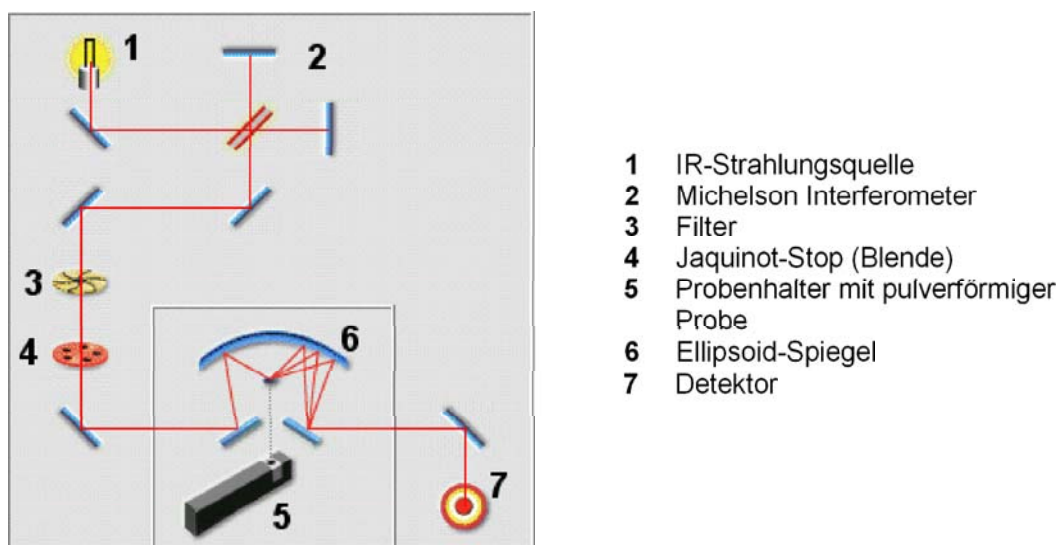


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau des Spectrum-One FT-IR Spektrometers mit Diffuse-Reflexions-Einheit [5]

Der Strahlungsverlust von der Strahlenquelle bis zum Detektor bewegt sich in der Größenordnung von bis zu 80 % der eingestrahnten Energie. Es ist daher nötig, durch Optimierung der Lage des Probenhalters den größtmöglichen Lichtdurchsatz zu erreichen. Aus diesem Grund wird die diffuse Reflexion heutzutage fast ausschließlich mit Hilfe der FTIR-Technik realisiert [2].

Die Abbildung 4.8 zeigt den schematischen Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers für die Aufnahme von Spektren mit diffuser Reflexion. Die Probe befindet sich in einem Probencup, das mit Hilfe eines schubladenartigen Probenhalters in die entsprechende Messposition im Inneren des Gerätes gebracht wird (s. Abbildung 4.15).

4.1.2 NIRVIS Spektrometer

Der NIRVIS Spektrometer der Firma BÜCHI arbeitet im Nah-Infrarot-Bereich im Wellenzahlbereich von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} und verwendet ebenfalls die Fourier-Transform-Technik, wobei allerdings ein Polarisationsinterferometer eingesetzt wird. Hierbei wird die bekannte Tatsache genützt, dass die optisch anisotrope Kristalle, wie zum Beispiel Quarz oder Kalkspat, Doppelbrechung zeigen, wobei die Brechungsindizes davon abhängen, ob der Vektor des elektrischen Feldes parallel oder senkrecht zur optischen Achse des Kristalls ausgerichtet ist. So ist die Trennung eines Strahles in zwei Teilbündel mit unterschiedlichen, zueinander senkrechten Polarisations Ebenen möglich, und es entsteht ein ordentlicher und ein außerordentlicher Strahl [4].

Abbildung 4.9 zeigt das Prinzipschema des Quarzkristall-Keils in NIRVIS-Polarisations-Interferometer.

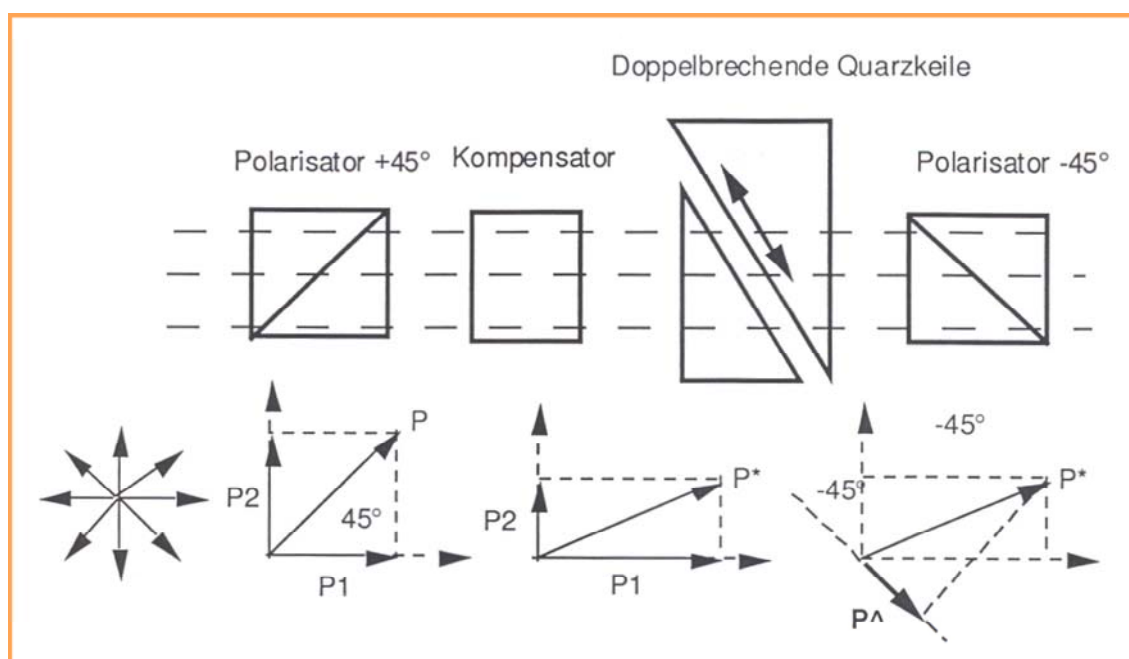


Abbildung 4.9: Prinzipschema des Quarzkristallkeils im NIRVIS-Polarisations-Interferometer [9]

Die Quarzkeile bilden zusammen einen Quader. Als erstes wird das Licht unter $+45^\circ$ polarisiert, dann dringt das polarisierte Licht in den Quarz ein, dabei wird es in Teilstrahlen zerlegt. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten beider Teilstrahlen im Quarz, erfahren diese eine Phasenverschiebung gegeneinander.

Eine der Quarzkeile ist beweglich und kann gegen der anderen verschoben werden. Dadurch ändert sich die Dicke des Quaders und damit auch die optische Weglänge

der Teilstrahlen im Quarz und infolgedessen deren Phasenverschiebung gegeneinander. Nachdem das Licht den Quarz verlassen hat, passiert es einen zweiten Polarisator unter -45° , wodurch die beiden Teilstrahlen in einer Polarisationssebene zusammengeführt werden und dadurch Interferenzen auftreten können. Am Ausgang des Polarisators zeigt sich dann ein Interferenzmuster, welches dem eines Michelson-Interferometers entspricht [9].

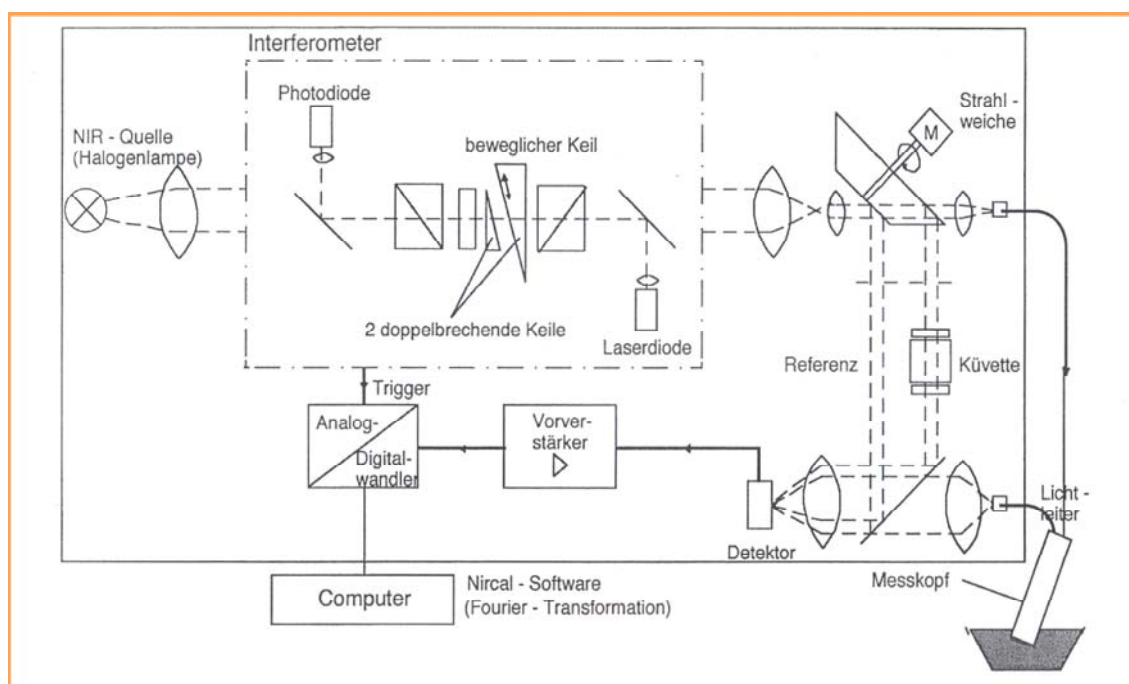


Abbildung 4.10: FT-NIR-Universal Spektrometer, System NIRVIS [9]

Abbildung 4.10 zeigt eine schematische Darstellung des NIRVIS FT-NIR-Universal Spektrometers. Dabei ist zu bemerken, dass das Gerät sowohl einen Küvettenkanal wie auch einen Reflexionsmesskopf mit Lichtleiter besitzt.

Die flüssigen Proben wurden im Küvettenkanal mit einer 1 mm Quarzkuvette vermessen, und bei pulverförmigen Proben kam der Reflexionsmesskopf zum Einsatz. Bei sehr viskosen Flüssigkeiten, wie z.B. bei den unterschiedlichen Haftvermittler-Proben, wurde der Messkopf mit einem Transflexionszubehör ausgestattet, und die Proben mit einem effektiven Schichtdicken von 2 mm vermessen. Abbildung 4.16 zeigt das NIR-VIS FT-NIR-Universal Spektrometer mit Reflexionsmesskopf und Lichtleiter (a), den Reflexionsmesskopf (b) und den Transflexionsmesskopf (c).

4.1.3 METRINIR Spektrometer

Der METRINIR Spektrometer der Firma METRIKA ist ein dispersives Gerät, das auf Basis eines Gitter-Monochromators im Nah-Infrarot-Bereich arbeitet. Der verwendete Wellenzahlbereich von 10000 cm^{-1} bis 5882 cm^{-1} ist etwas schmaler als bei dem NIRVIS Spektrometer. Bei diesem Gerät kommt als Messtechnik die Diffuse-Reflexions-Technik zum Einsatz.

Abbildung 4.11 zeigt die schematische Darstellung eines Gitter-Monochromators. Der Hauptbestandteil ist ein optisches Gitter, das für die spektrale Zerlegung der Infrarot-Strahlung verantwortlich ist.

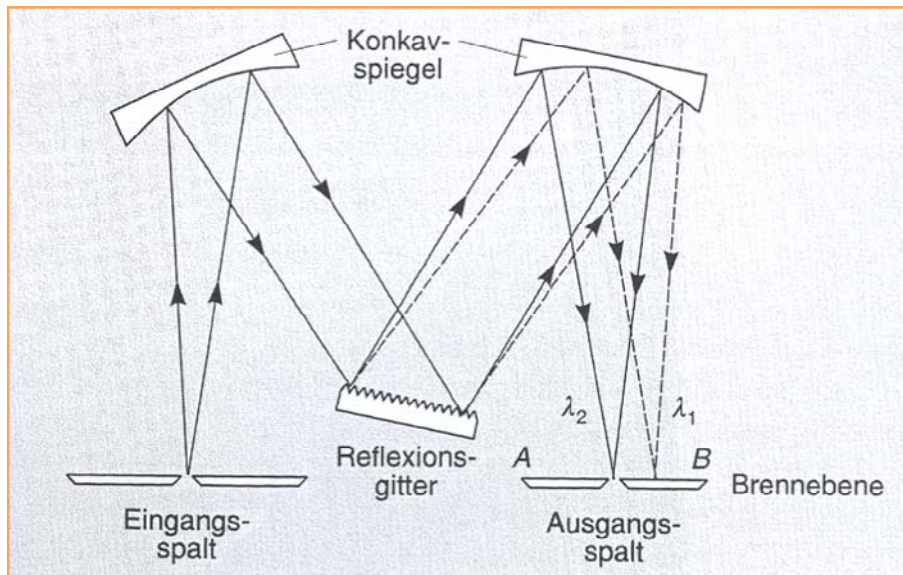


Abbildung 4.11: Gitter-Monochromator nach Czerny-Turner [1]

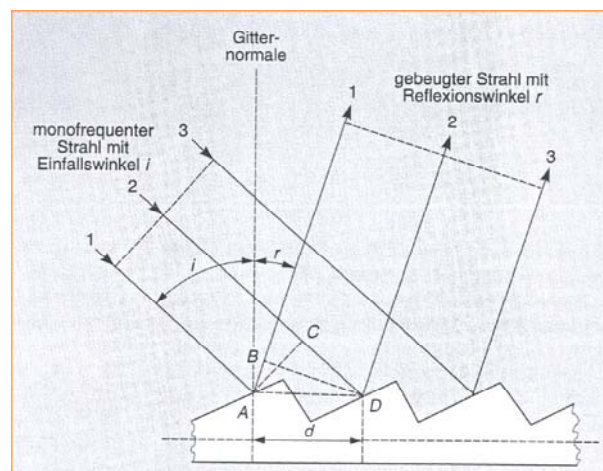


Abbildung 4.12: Schematischer Aufbau eines Gitters von Echellette-Typ [1]

Abbildung 4.12 zeigt schematisch den Aufbau eines Gitters von Echellette-Typ. Dies ist

so gefurcht, dass dort, wo die Reflexion stattfindet, breite Flächen vorhanden sind, und die unbenutzten Flächen schmal sind. Dieses Profil erlaubt eine sehr effiziente Beugung der Strahlung.

Jede der breiten Flächen kann als punktförmige Strahlungsquelle betrachtet werden, so dass die reflektierten Strahlen 1, 2 und 3 interferieren können. Die Bedingung für ein konstruktives Interferenz ist erfüllt, wenn die Weglängendifferenzen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ des einfallenden Strahles ist [1]. Diese Eigenschaft des Gitters wird für die Zerlegung der Strahlung genutzt, und in der folgenden Gleichung ausgedrückt:

$$n\lambda = d(\sin \alpha_i + \sin \alpha_r) \quad (4.4)$$

- $n\lambda$ - Wellenlänge der n -ten Ordnung;
- d - Gitterkonstante;
- α_i - Einfallswinkel des Infrarot-Strahles;
- α_r - Reflexionswinkel des Infrarot-Strahles.

Die Gleichung 4.4 zeigt, dass es bei einem gegebenen Beugungswinkel mehrere Werte für λ gibt. Wenn man eine Linie 1. Ordnung ($n = 1$) mit 2000 nm (5000 cm^{-1}) bei α_r findet, so erscheinen beim gleichen Reflexionswinkel Linien 2. Ordnung bei 1000 nm (10000 cm^{-1}) und 3. Ordnung bei 667 nm (15000 cm^{-1}). Bei einem guten Gitter gehört 90 % der einfallenden Intensität zu der 1. Beugungsordnung, die Linien höherer Ordnung können im allgemeinen mit Filtern entfernt werden [1].

Die Wellenlängenselektion erfolgt durch die Drehung des Gitters.

4.2 Beschreibung des Messvorgangs

4.2.1 Messung mit dem Spectrum-One Spektrometer

4.2.1.1 Messung mit der Diamant-ATR-Einheit

Als erstes wurden die Messparameter eingestellt. Der eingestellte Wellenzahlbereich reichte von 4000 bis 540 cm^{-1} . Die ausgewählte spektrale Auflösung lag im mittleren Bereich von 4 cm^{-1} . Um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen, wurde eine Scanzahl von 32 gewählt, was bedeutet, dass das Spektrometer hintereinander 32 Einzelmessungen durchführt, und als Ergebnis den Mittelwert von diesen 32 Messungen berechnet. Die Messzeit beträgt dabei ca. 3 Minuten.

Abbildung 4.13 zeigt die Arbeitsoberfläche der Diamant-ATR-Einheit. Die verwendete Diamant-ATR-Einheit arbeitet mit einer einzigen Reflexion. Der obere Teil des Diamantkristalls, welcher mit der Probe in Berührung kommt, hat einen Durchmesser von ca. 1 mm. Somit reicht eine sehr kleine Menge von der Probe für die spektroskopische Untersuchung aus. Die Eindringtiefe des IR-Strahles in die Probe variiert zwischen 3 und $5\text{ }\mu\text{m}$. Deswegen ist ein guter Kontakt zwischen dem Diamant-Kristall und den festen, pulverförmigen Proben notwendig. Dies wird mit Hilfe eines Andruckstempels bewirkt (s. auch Abbildung 4.5).



Abbildung 4.13: Arbeitsoberfläche einer Diamant-ATR-Einheit

Als zweites wurde das Hintergrund-Spektrum (Background-Spectrum) aufgenommen.



Abbildung 4.14: Diamant-ATR-Einheit mit Probe

Dies bedeutet eine Messung ohne Probe, wobei die Eigenabsorption der Diamant-ATR-Einheit ermittelt und gespeichert wird. Dies wurde wegen den veränderlichen atmosphärischen Bedingungen (Temperatur-, Luftfeuchtigkeit- und CO_2 -Gehalt) ca. alle 2 Stunden wiederholt. Das gespeicherte Hintergrundspektrum dient als Bezugspunkt für die Probenmessungen.

Im dritten Schritt erfolgte die eigentliche Messung der Probe. Es reichen einige Spatelspitzen von der festen, pulverförmigen Probe. Diese wird auf dem Kristall positioniert und mit dem Andrucksstempel andgedrückt (s. Abbildung 4.14). Von flüssigen Proben genügt normalerweise ein Tropfen um gute Spektren zu bekommen, deren Reproduzierbarkeit hervorragend ist.

Nach der Messung, im letzten Schritt, wurde die Probe entfernt und die Kristalloberfläche gründlich mit THF (Tetrahydrofuran) gereinigt. Von jeder Probe wurden 2 zusätzliche Wiederholmessungen durchgeführt. Anschließend wurde die nächste Probe vermessen.

4.2.1.2 Messung mit der Diffuse-Reflexions-Einheit

Als erstes wurden auch hier die Messparameter eingestellt. Der eingestellte Wellenzahlbereich erstreckte sich von 4000 bis 540 cm^{-1} . Die spektrale Auflösung betrug wiederum 4 cm^{-1} . Weil Diffuse-Reflexions-Spektren auf Grund der höheren Eindringtiefe der Strahlung eine viel größere Intensität als ATR-Spektren aufweisen, genügt in

diesem Fall eine Scanzahl von 16. Die Messzeit beträgt dadurch nur ca. 1,5 Minuten.

Die Probe wurde mit Hilfe eines Probencups vermessen, das mit Hilfe eines schubladenartigen Probenhalters in die entsprechende Messposition im Inneren des Gerätes (s. Abbildung 4.8) gebracht wird. Abbildung 4.15 zeigt oben den Probenhalter mit einem Probencup und unten die Probencup-Einfüllhilfe ebenfalls mit einem Probencup. Das Probencup hat einen Innendurchmesser von ca. 5 mm.



Abbildung 4.15: hinten: Probenhalter mit Probencup; vorn: Einfüllhilfe mit Probencup

Im zweiten Schritt wurde das Probencup mit KBr Pulver gefüllt und dies als Hintergrund-Spektrum aufgenommen. Dies wurde alle zwei Stunden wiederholt.

Im dritten Schritt erfolgte die eigentliche Messung der Probe. Das Probencup wurde mit der festen, pulverförmigen Probe gefüllt, in die richtige Messposition gebracht und anschließend vermessen.

Nach der Messung, im letzten Schritt, wurde die Probe entfernt, und das Probencup zusammen mit der Einfüllhilfe gründlich gereinigt und abgetrocknet. Von jeder Probe wurden 2 Wiederholmessungen durchgeführt. Aus den so aufgenommenen drei Einzelspektren einer Probe wurde später ein Mittelwertspektrum berechnet.

4.2.2 Messung mit dem NIRVIS Spektrometer

Das NIRVIS FT-NIR-Universal Spektrometer der Firma BÜCHI arbeitet im Nahen Infrarot im Wellenzahlbereich von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} .

Wie Abbildung 4.10 zeigt, hat das NIRVIS FT-NIR-Universal Spektrometer sowohl ein Küvettenkanal wie auch einen Reflexionsmesskopf mit Lichtleiter.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.16: (a) NIRVIS Spektrometer mit Reflexionsmesskopf und Lichtleiter; (b) Reflexionsmesskopf; (c) Transflexionsmesskopf

Die flüssigen Proben wurden in Küvettenkanal mit einem 1 mm Quarzküvette vermessen, und bei pulverförmigen Proben kam der Reflexionsmesskopf zum Einsatz. Bei sehr viskosen Flüssigkeiten, wie z.B. bei den unterschiedlichen Haftvermittler-Proben, wurde der Messkopf mit einem Transflexionszubehör ausgestattet, und die Proben mit einer effektiven Schichtdicke von 2 mm vermessen. Abbildung 4.16 zeigt das NIRVIS

FT-NIR-Universal Spektrometer mit Reflexionsmesskopf und Lichtleiter (a), den Reflexionsmesskopf (b) und den Transflexionsmesskopf (c).

4.2.2.1 Messungen im Küvettenkanal

Es wurde eine 1 mm Präzisionsküvette aus Quarzglas SUPRASIL 300 von Typ 110-QS verwendet.

Als erstes wurde die Messoption „Küvettenkanal“ ausgewählt und anschließend eine Scanzahl von 4 eingestellt.

Im zweiten Schritt wurde die leere Küvette in den Küvettenkanal platziert und als Referenz vermessen. Diese Referenzmessung wurde alle drei Stunden wiederholt.

Im dritten Schritt wurde die eigentliche Probemessung durchgeführt. Dabei wurde die 1 mm Küvette mit der flüssigen Probe aufgefüllt, im Küvettenkanal positioniert und anschließend vermessen. Nach diesem Schritt wurden noch zwei Wiederholmessungen, jeweils nach neuer Probenpräparation, durchgeführt.

Im letzten Schritt erfolgte die Entleerung und Reinigung der Küvette. Als Reinigungsmittel wurde wiederum THF (Tetrahydrofuran) verwendet. Nach der Reinigung wurde eine gründliche Trocknung des Inneren der Küvette mit Pressluft durchgeführt. Anschließend wurde die nächste Probe vermessen.

4.2.2.2 Messungen mit der Reflexionssonde

Zuerst wurde die Messoption „Lichtleiter mit Reflexionsmesskopf“ ausgewählt und anschließend eine Scanzahl von 9 eingestellt.

Im nächsten Schritt wurde die Background-Messung, mit einer Referenzkappe, die mit einer weißen, diffus reflektierenden Keramikscheibe (Spectralon) ausgestattet ist, durchgeführt. Dies wurde alle drei Stunden wiederholt.

Im dritten Schritt wurde die eigentliche Probemessung durchgeführt. Dabei wurde der Reflexionsmesskopf in die pulverförmige oder pastenartige Probe eingetaucht und die Messung gestartet. Nach diesem Schritt wurden noch zwei Wiederholmessungen, jeweils nach neuer Positionierung des Reflexionsmesskopfes, durchgeführt.

Im letzten Schritt wurde der Reflexionsmesskopf gründlich gereinigt. Dabei wurde mit THF (Tetrahydrofuran) befeuchtetes Papier verwendet. Anschließend wurde die nächste Probe vermessen.

4.2.2.3 Messungen mit dem Transflexionsmesskopf

Bei diesen Messungen wurde die Reflexionssonde mit einem Transflexionsmesskopf (TFKO) ausgestattet. Diese Messtechnik ist für die Untersuchung von sehr viskosen, transparenten Flüssigkeiten geeignet. Dabei durchquert der NIR-Strahl erst die Probe, anschließend wird er von einer im TFKO eingebauten weißen Reflexions-Keramikscheibe reflektiert und durchquert dabei noch mal die Probe.

Zuerst wurde die Messoption „Lichtleiter mit TFKO“ ausgewählt. Anschließend eine Scanzahl von 4 eingestellt. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe eines Distanzringes auf 1 mm festgelegt, was einer effektiven Schichtdicken von 2 mm entsprach.

Im nächsten Schritt wurde die Background-Messung durchgeführt. Dies bedeutet in diesem Fall eine Messung ohne Probe. Die Referenzmessung wurde alle drei Stunden wiederholt.

Im dritten Schritt erfolgte die eigentliche Probemessung, dabei wurde der Transflexionsmesskopf in die flüssige Probe eingetaucht und die Messung gestartet. Nach diesem Schritt wurden noch zwei Wiederholmessungen, jeweils nach neuer Positionierung des Transflexionsmesskopfes, durchgeführt.

Im letzten Schritt wurde der Transflexionsmesskopf auseinandergebaut und gründlich gereinigt. Dabei wurde mit THF (Tetrahydrofuran) befeuchtetes Papier verwendet. Anschließend wurde die nächste Probe vermessen.

4.2.3 Messung mit dem METRINIR Spektrometer

Der METRINIR Spektrometer der Firma METRIKA arbeitet im Nah-Infrarot-Bereich, der verwendete Wellenzahlbereich von 10000 cm^{-1} bis 5882 cm^{-1} ist etwas schmaler als bei dem NIRVIS Spektrometer. Bei PVC-Proben kommt als Messtechnik die Diffuse-Reflexions-Technik zum Einsatz.

Abbildung 4.17 zeigt das METRINIR Spektrometer mit unterschiedlichen Probenhal-

tern für verschiedene Proben. Der für die PVC-Messungen verwendete Probenbehälter ist zylindrisch mit 50 mm Innendurchmesser und ca. 20 mm Höhe. Der Boden des Behälters ist aus Glas gefertigt, weil die Bestrahlung mit Nahen Infrarot von unten erfolgt.

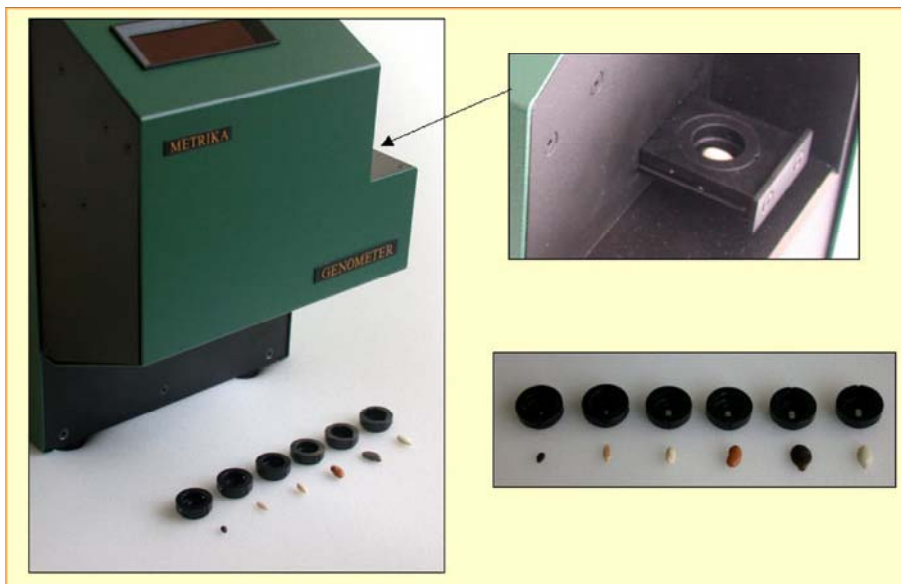


Abbildung 4.17: METRINIR Spektrometer mit Probenhalter [11]

Im ersten Schritt wurde eine Background-Messung durchgeführt. Dies erfolgte automatisch mit Hilfe einer inneren Weiß-Referenz.

Als Nächstes wurde die eigentliche Probe-Messung durchgeführt. Dabei wurde der Probenhalter mit der pulverförmigen Probe aufgefüllt, anschließend auf die spezielle Proben-Schublade positioniert und die Messung gestartet. Das Gerät zog die Schublade zusammen mit dem Probenhalter ein. Nach der Beendigung der Messung kam die Schublade automatisch wieder heraus. Bei jeder Probe wurden zusätzlich 2 Wiederholmessungen, mit jeweils neuer Probenpräparation, durchgeführt.

Im letzten Schritt wurde der Probenhalter entleert, mit Wasser gründlich gereinigt und mit Papier abgetrocknet. Nach diesem Schritt wurde die nächste Probe vermessen.

4.3 Verwendete Software und Auswertemethoden

4.3.1 NIRCAL V 3.0 (BÜCHI; NIR)

NIRCAL V 3.0 ist ein Softwarepaket der Firma BÜCHI, welches die Spektrenaufnahmen mit dem NIRVIS Spektrometer, das Kalibrieren des Systems, die Verwaltung der Spektraldaten und das Erstellen von Modellen ermöglicht. Das Programm verfügt auch über ein spezielles Applikationsmodul, welches einen einfachen Routinebetrieb erlaubt.

Das System ist für die qualitative Analyse, für Identifikation und für die quantitative Analyse anwendbar. In dieser Arbeit wurde das Programm NIRCAL für die qualitative Analyse (Clusteranalyse) sowohl der mit dem NIRVIS Spektrometer (Firma BÜCHI) als auch der mit dem Spectrum-One Spektrometer (Firma Perkin-Elmer) aufgenommenen Spektren verwendet.

Als Erstes wurden die Probenmessungen mit dem NIRVIS-NIRCAL System durchgeführt. Nachdem die Messparameter eingestellt wurden, wird das Fenster für die qualitative Messungen geöffnet. Abbildung 4.18 zeigt das geöffnete Fenster zusammen mit dem programmeigenen NIR-Explorer-Fenster.

Es gibt hier die Möglichkeit unterschiedliche Einstellungen vorzunehmen. In Position 1 kann man die Anzahl der hintereinander durchzuführenden Messungen einstellen, und wenn Position 2 markiert ist, bekommt man als Ergebnis am Ende ihr Mittelwertspektrum. In die Rubriken 3, 4, 5 und 6 kann man den Namen, die Beschreibung der Proben bzw. einen Kommentar dazu einfügen und die Sortenbezeichnung der Probe auswählen. Mit den Knöpfen 7 besteht die Möglichkeit, aus einer Liste den richtigen Eintrag auszuwählen. Mit Betätigung des Knopfes 8 wird das zuletzt aufgenommene Spektrum gelöscht. Mit dem Knopf 9 kann das Instrument neu konfiguriert werden. Mit dem Knopf 10 wird die Messung gestartet. Im Weiteren ist Knopf 11 für die Prüfung des Systems, Knopf 12 für die Referenz-Messung und Knopf 13 für die Schließung des Dialogfeldes bestimmt.

Mit dem NIR-Explorer kann man an Hand des Namens des Spektrums die dazugehörige Beschreibung und den Kommentar wieder anschauen (s. Abbildung 4.18).

Nachdem alle Spektren aufgenommen und gespeichert wurden, folgte die Erstellung einer qualitativen Kalibration. Das NIRCAL-Programm verwendet als Berechnungsmethode die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA). Für

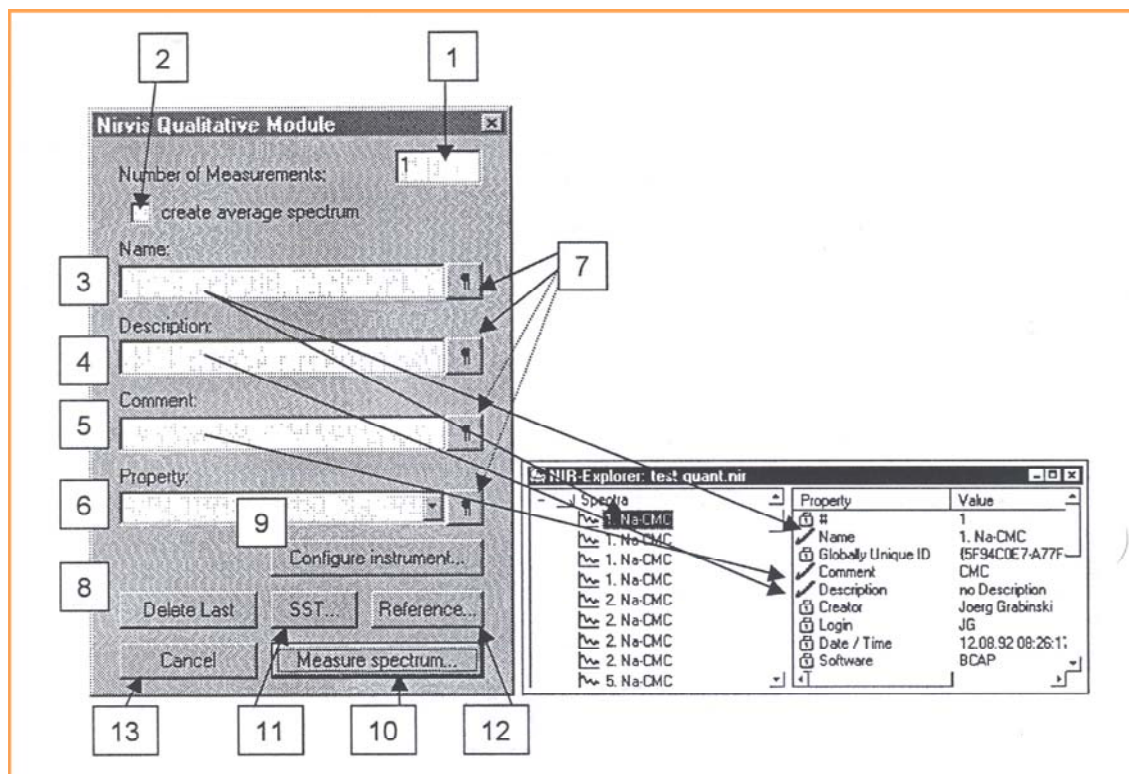


Abbildung 4.18: Arbeitsoberfläche des NIRCAL-Programms für die Spektrenaufnahme für qualitative Analysen [12]

die Kalibration werden die Spektren in zwei unterschiedliche Datensätze aufgeteilt, das Kalibrationsset und das Validationsset. Das Kalibrationsset enthält die Spektren, mit denen die PCA durchgeführt wird (ca. 2/3 aller Spektren), und das Validationsset, d.h. die Spektren, die für die Beurteilung der Ergebnisse der Kalibration verwendet werden (ca. 1/3 aller Spektren) [9].

Nachdem die PCA ausgeführt worden ist, stehen Faktoren zur Verfügung, aus denen die optimale Anzahl primärer Faktoren, die für die Rekonstruktion der Spektren verantwortlich sind, bestimmt werden muss. Hierfür stehen unterschiedliche Hilfsmittel zur Verfügung, wie zum Beispiel die X-Press Funktion und die Faktoren- oder Residuumspektren-Betrachtung (s. Abbildung 4.19).

Im nächsten Schritt werden die sekundären Faktoren, die für die Trennung der Stoffe verantwortlich sind, bestimmt. Hilfsmittel dazu ist z.B. die Darstellung der Loadings der Spektren gegen die entsprechenden Faktoren (s. Abbildung 4.20).

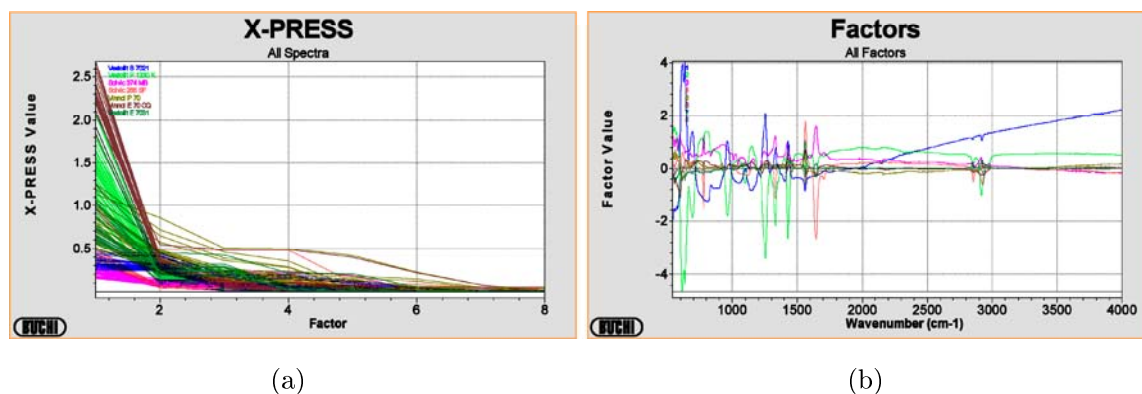


Abbildung 4.19: Ergebnisse der NIR-Kalibration unterschiedlicher PVC-Sorten (a) X-PRESS-Funktion Darstellung. (b) Darstellung der ersten 10 Faktoren. Die rauschähnlichen Faktoren sind nicht mehr relevant

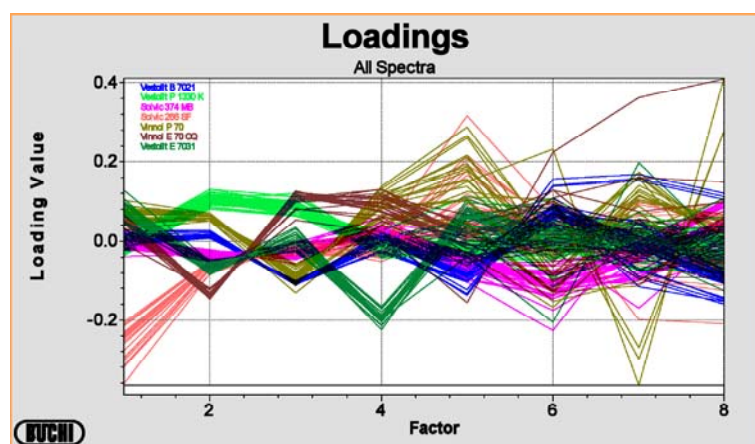


Abbildung 4.20: Darstellung der Loadings der Spektren gegen die Faktoren. Bei einer optimalen Anzahl von sekundären Faktoren sind die Kurven der unterschiedlichen PVC-Sorten noch deutlich unterscheidbar

Für die Clusteranalyse selbst werden diverse Distanzen und Radien berechnet. Dazu wird zuerst im Faktorraum die kleinste mögliche Hyperbox um den Cluster eines Stoffes gebildet. Die Seiten dieser Hyperbox sind parallel zu den Faktorenachsen. Durch Verfünfachung werden daraus im nächsten Schritt größere Hyperboxen (Superhyperboxen) konstruiert. Aus dieser Darstellung ergeben sich die Distanzen R1, R2, R3 und R4 (s. Abbildung 4.21).

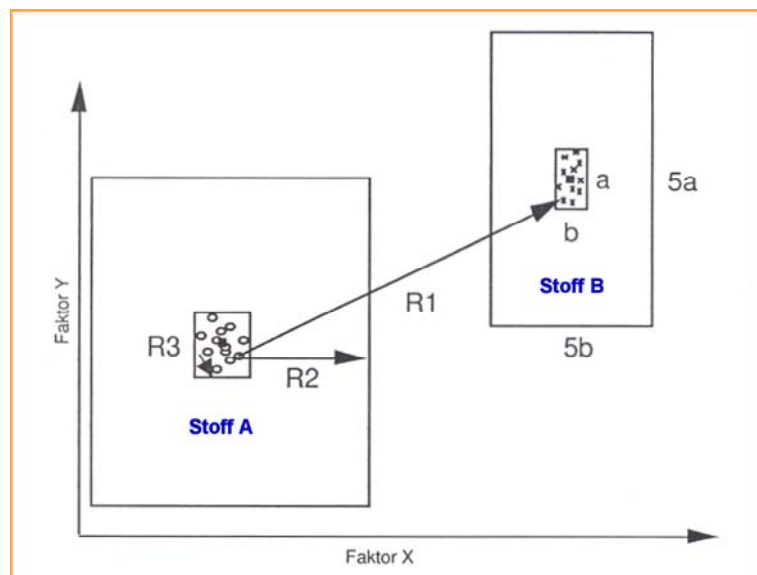


Abbildung 4.21: Distanzen- und Radienberechnung der Unterscheidung von Stoff A und Stoff B

In der Abbildung 4.21 sind folgende Abkürzungen verwendet:

- | | |
|------|---|
| $R1$ | Distanz zwischen einem Spektrum vom Stoff A zum am nächsten gelegenen Spektrum vom Stoff B; |
| $R2$ | Distanz zwischen einem Spektrum zur nächsten Seite der zugehörigen Superhyperbox; |
| $R3$ | Distanz zwischen dem Spektrum eines Stoffes und dem am nächsten gelegenen Spektrum desselben Stoffes; |
| $R4$ | Mittelwert von allen $R3$ -Werten eines Stoffes. |

Aus den erhaltenen Distanzen werden über die Gleichungen 4.5 und 4.6 (Radienformeln I) oder über die Gleichungen 4.7, 4.8 und 4.9 (Radienformeln II) Radien für eine Hyperkugel um jedes einzelnen Spektrums (das Spektrum wird als Punkt dargestellt im entsprechenden Koordinatensystem) berechnet. Es wird der kleinste der jeweils möglichen Werte für r verwendet.

Radienformeln I :

$$r = \frac{R1}{2} \quad (4.5)$$

$$r = \frac{R1 + R2}{4} \quad (4.6)$$

Radienformeln II :

$$r = 0,499 \cdot R1 \quad (4.7)$$

$$r = 2,5 \cdot R4 \quad (4.8)$$

$$r = 5 \cdot R3 \quad (4.9)$$

Wenn die Unterscheidbarkeit der Stoffe ausreichend groß ist, können die Radienformeln I für die Hyperkugelberechnung verwendet werden, aber wenn die Stoffe sehr ähnlich sind, muss die Radienformeln II benützt werden.

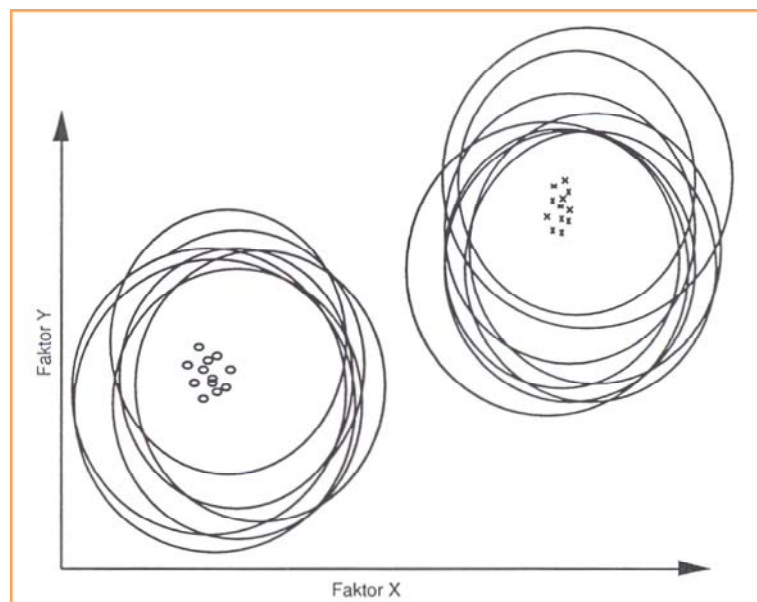


Abbildung 4.22: Cluster mit Toleranzkugeln nach der Radienformeln I [9]

Abbildung 4.22 zeigt zwei Cluster mit Hyperkugeln (Toleranzkugeln), berechnet mit der Radienformel I. Wenn die Cluster für unterschiedliche Stoffe deutlich voneinander unterscheidbar sind, war die Auswahl der sekundären Faktoren richtig.

Abbildung 4.23 stellt die Arbeitsoberfläche für die Clusteranalyse des NIRCAL-Programms dar. Sie besteht aus der Titelzeile (oberste Zeile), die den Namen des Projektes

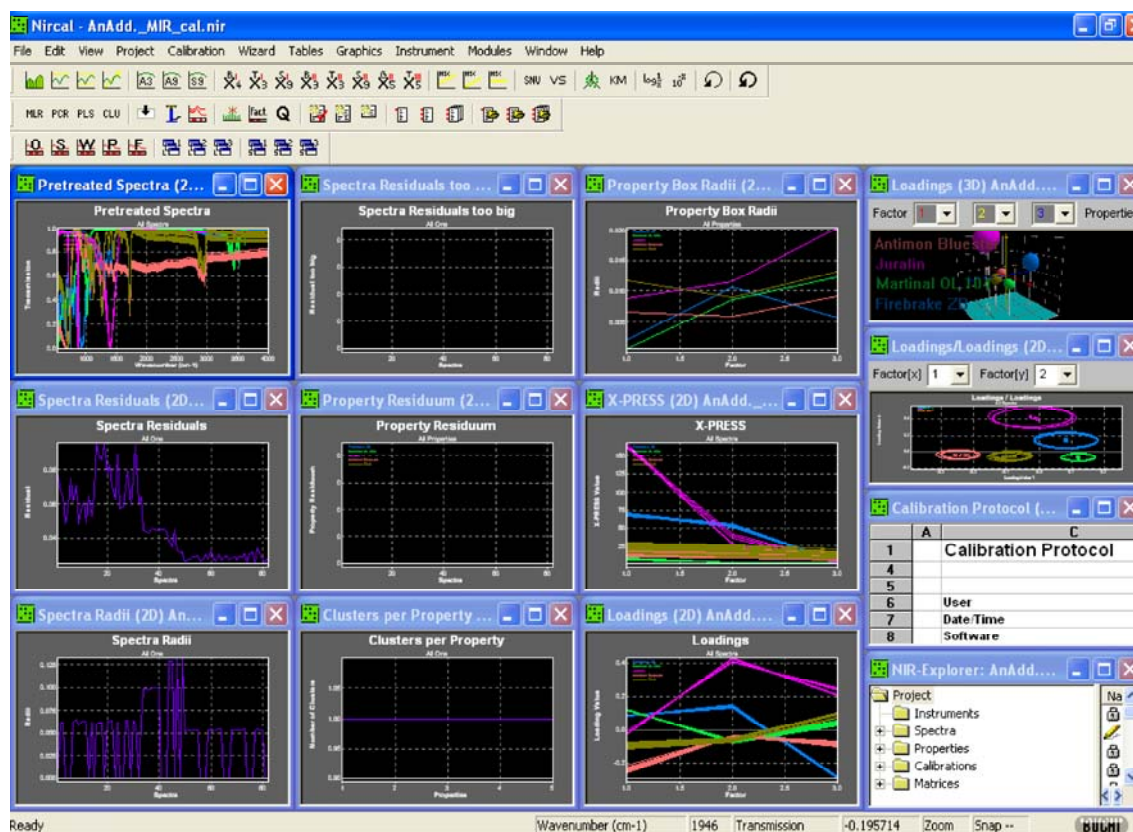


Abbildung 4.23: Arbeitsoberfläche für die Clusteranalyse des NIRCAL-Programms [12]

enthält, aus der Menüleiste (zweite Zeile von oben), aus der Werkzeugleiste (3., 4., und 5. Zeile von oben), aus den unterschiedlichen Fensterdarstellungen und aus der Statuszeile (unterste Zeile).

Das Programm bietet noch die Möglichkeit für Wellenzahlselektion und für Spektrenvorbehandlungen (z.B. unterschiedlichen Normierungs-, Glättungs-, Ableitungs- und MSC (Multiplicative Scatter Corection)-Methoden).

Wichtigste Darstellungsform ist die Loading/Loading Darstellung. Sie kann zwei oder drei dimensional sein und zeigt die Cluster mit den einzelnen Toleranzkugeln an. Werden allerdings mehr als drei sekundäre Faktoren verwendet, so ist eine entsprechende graphische Darstellung nicht mehr möglich.

Ein Maß für die Güte der Kalibration ist der so genannte Q_{clu} -Wert. Dieser wird unter Berücksichtigung der Auswertung im Kalibrationsset und im Validationsset, der Anzahl Cluster und der Verteilung der Cluster im Faktorraum berechnet. Sein Wert liegt zwischen 0 und 1. Wenn der Q_{clu} -Wert größer als 0,75 ist, wird die Kalibration als akzeptabel betrachtet. [9]

4.3.2 QUIRA

QUIRA (Quality by Instrumental Analysis) ist, allgemein gesehen, ein Werkzeug für die Automatisierung von qualitativen und quantitativen Methoden der Instrumentellen Analytik, die routinemäßig durchgeführt werden sollen [13]. In dieser Arbeit wurde QUIRA als eine spezielle Anwendungssoftware für die IR-spektrometrische Identitätskontrolle verwendet.

Mit Hilfe des Konfigurationsprogramms (QUTIL) des QUIRA-Programms wurden die unterschiedlichen Menüpunkte und ihre Messparameter eingestellt und die wichtigeren Sorten- und Methodeninformationen angelegt.

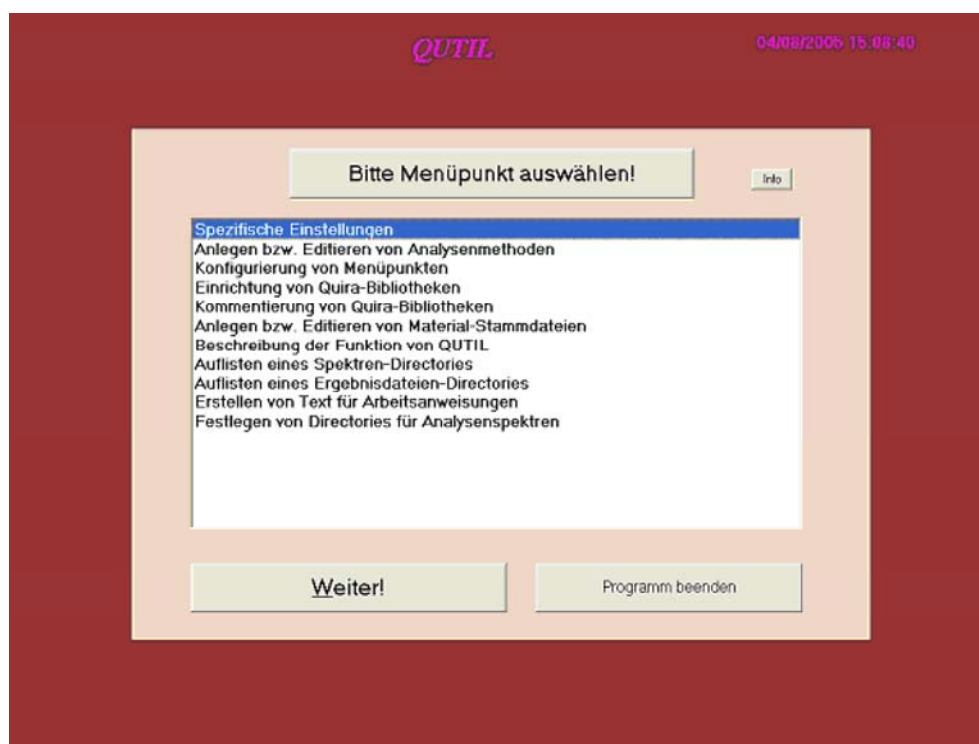


Abbildung 4.24: Auswahlmenü des Konfigurationsprogramms QUTIL

Abbildung 4.24 zeigt das Auswahlmenü des Konfigurationsprogramms QUTIL. Damit kann man unter anderem spezifische Einstellungen festlegen, Menüpunkten konfigurieren, Analysenmethoden und Materialstammdateien anlegen, Spektren-Directories und Ergebnisdatei-Directories auflisten, Texte für Arbeitsanweisungen erstellen und Directories für Analysenspektren festlegen. Bei der Analysenmethodenanlegung gibt es auch die Möglichkeit, einen bestimmten Wellenzahlbereich auszuwählen.

Nachdem mit dem Konfigurationsprogramm QUTIL die notwendigen Einstellungen gemacht worden waren, wurden die IR-Messungen der unterschiedlichen Proben mit QUIRA durchgeführt und die erhaltenen Spektren als Bibliotheksspektren gespeichert. Abbildung 4.25 zeigt das QUIRA Startformular für die Aufnahme eines Spektrums.

Abbildung 4.25: Quira Startformular für Aufnahme eines Spektrums

So wurden zum Beispiel von jeder PVC-Sorte mehrere Spektren aufgenommen. Aus diesen wurde dann mittels des Programms QUTIL ein Mittelwertspektrum berechnet, das später als Referenzspektrum (Bibliotheksspektrum) diente. Ebenfalls mit QUTIL wurden mit Hilfe der Funktion „Compare“ die Referenzspektren einer PVC-Sorte mit den Bibliotheksspektren sowohl der regulären wie auch fremder PVC-Sorten verglichen und die Korrelationskoeffizienten (s. Gleichung 2.13 auf Seite 20) ermittelt. Abbildung 4.26 zeigt das QUIRA Formular für die Berechnung des Mittelwert-Spektrums und für die Ausführung der Compare-Funktion.

Mit Hilfe der zwischen dem Referenzspektrum und den Bibliotheksspektren ermittelten Korrelationskoeffizienten wurde für die unterschiedlichen PVC-Sorten jeweils eine Vertrauensgrenze für den Korrelationskoeffizient ermittelt.

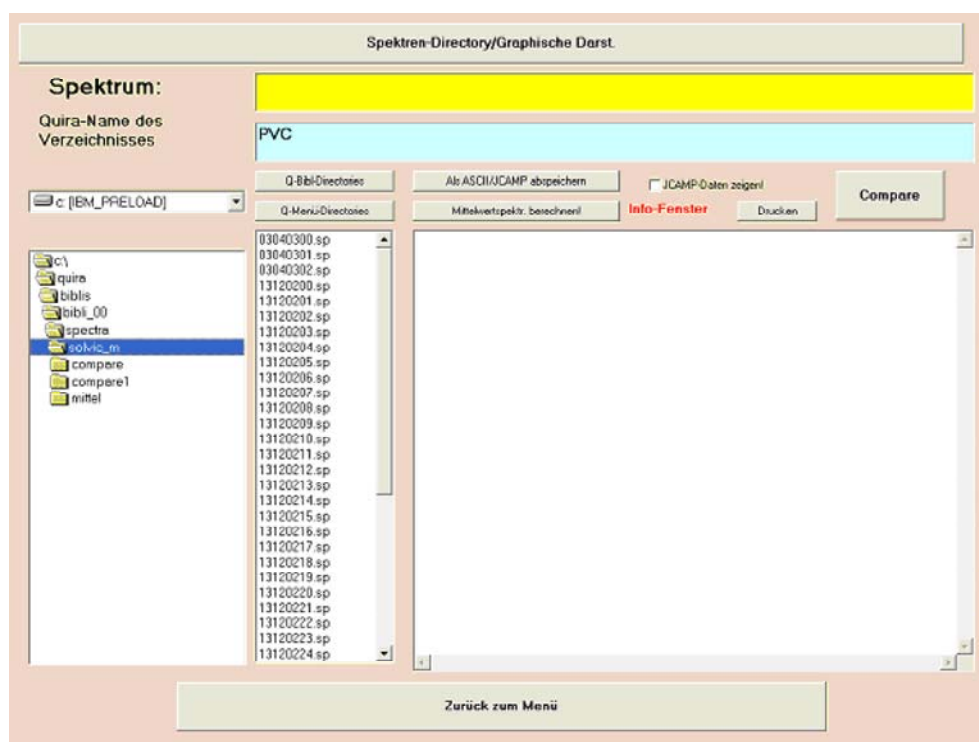


Abbildung 4.26: Quira Formular für die Berechnung des Mittelwert-Spektrums und für die Ausführung der Compare-Funktion

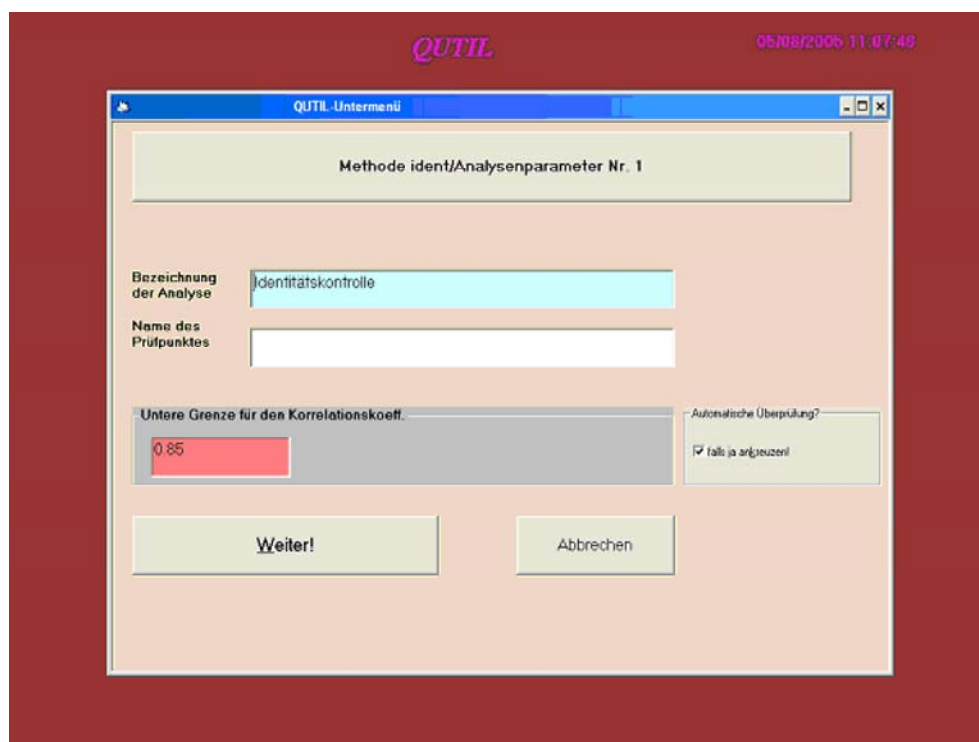


Abbildung 4.27: Quira-Formular für das Konfigurieren der Analysen-Methode

Nachdem die Vertrauensgrenzen ermittelt worden waren, wurden sie als untere Grenze des Korrelationskoeffizientes für die jeweilige PVC-Sorte festgelegt. Abbildung 4.27 zeigt das QUIRA-Formular für diese Einstellung. Wird dieser Grenzwert unterschritten, so geht das Programm davon aus, dass keine Übereinstimmung zwischen Probe und Referenz vorliegt.

Ein neu aufgenommenes Spektrum kann nun mit dem entsprechenden Referenzspektrum aus der Bibliothek verglichen und so mit Hilfe von QUIRA auf Identität geprüft werden.

Eine solche Identitätskontrolle wurde nicht nur für unterschiedliche PVC-Sorten, sondern auch für diverse PVC-relevante Hilfsstoffe ausgearbeitet. Abbildung 4.28 zeigt das entsprechende QUIRA-Menü.

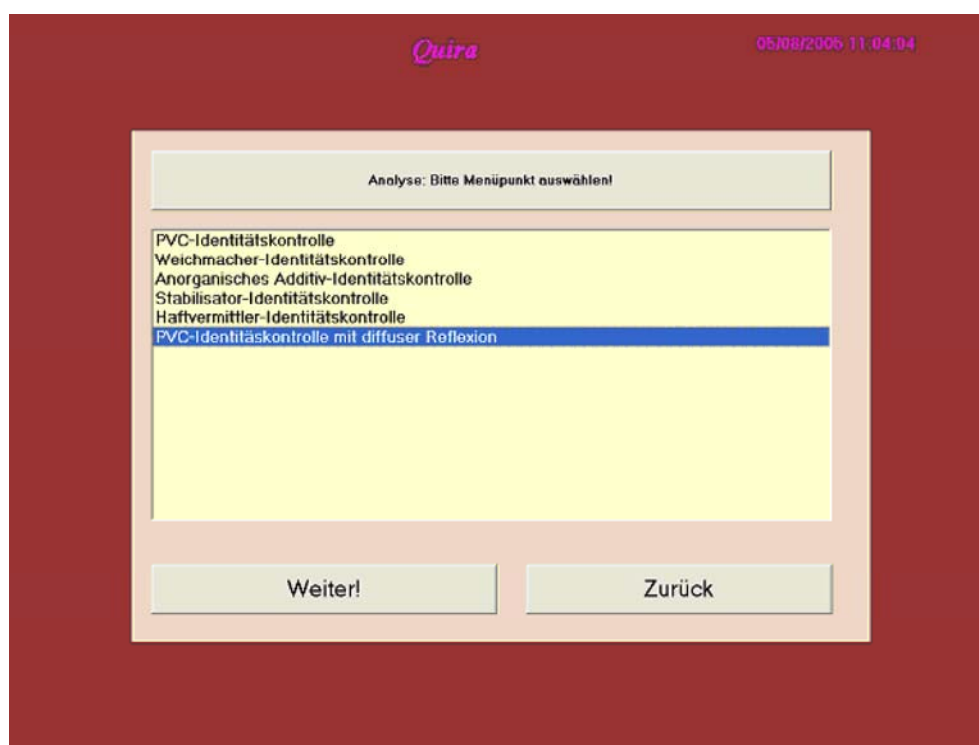


Abbildung 4.28: Quira-Formular für die Auswahl des Arbeitspunktes

Im nächsten Schritt erscheint eine Maske (s. Abbildung 4.29), in die probenrelevante Daten einzutragen sind. Wichtig ist hierbei die Kennzeichnung des Materials (Material Nr.), weil dadurch die entsprechende Analysen-Methode aufgerufen wird.

PVC Identifizierung mit diffuser Reflexion

Operator Alfred Schlachter Formulareinträge löschen!

Material-Nr. solvic_s 2 **Lang-Material-Nr.** Solvic 266 SF

Materialname Suspensions-PVC **Geräte-Einstellung Nr.** 2

Proben-Nr. 05080500

Charge

Dicke 1 **Voreingestellte Schichtdicke** 1

Anmerkung zur Probenpräparation
 Messungen in diffuser Reflexion. Aufnahme des Backgrounds wie folgt:
 Mit Hilfe der Einfüllhilfe ein Probencup mit

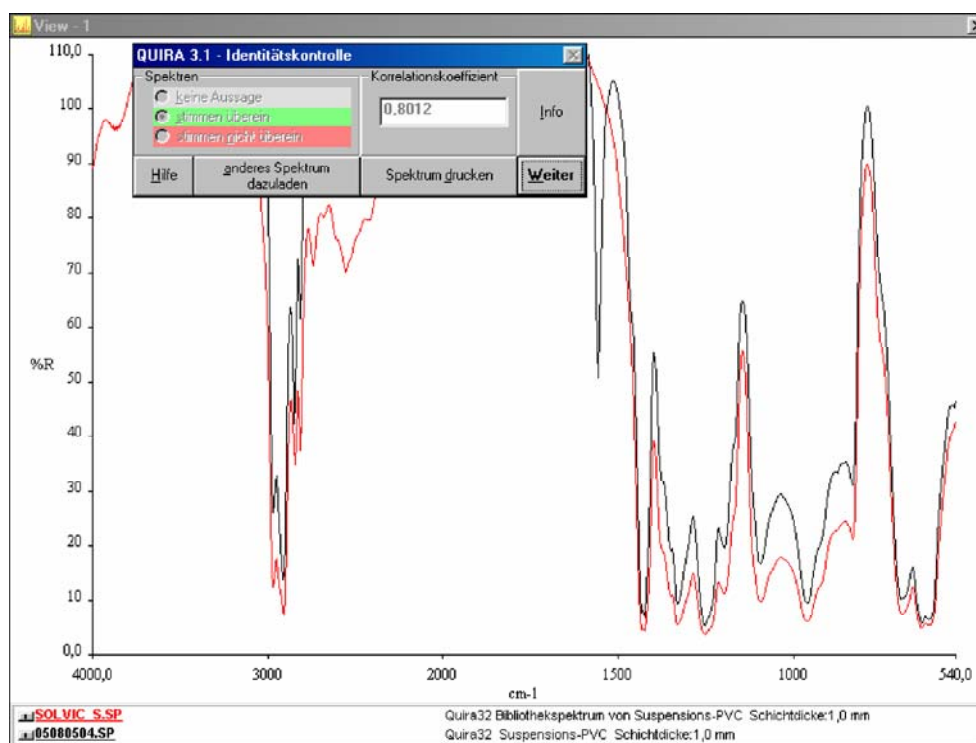
Bemerkung

Weiter: Auftrag durchführen! **Zurück** **Datenname** 05080500

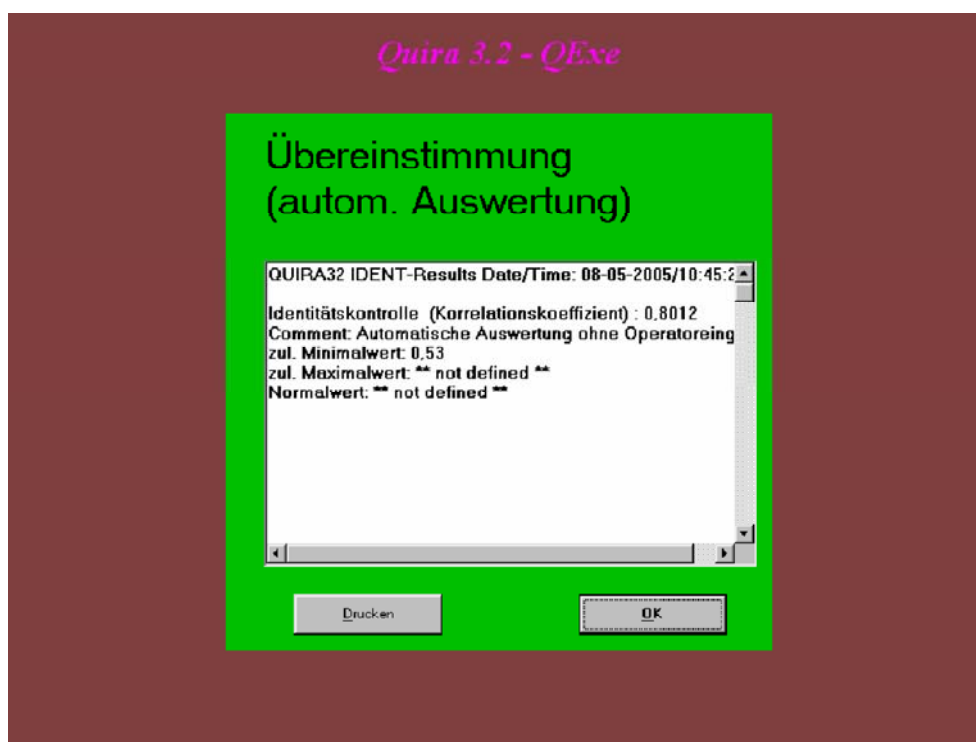
Abbildung 4.29: Quira-Formular für die Eingabe der Probendaten

Anschließend wird die Messung gestartet, und nach der Aufnahme des Spektrums wird das Analysenergebnis ausgegeben. Als erstes erscheinen Referenzspektrum und Probenspektrum zusammen mit einem kleinen Ergebnisfenster übereinandergelegt, wie die Abbildungen 4.30(a) und 4.31(a) zeigen. Als zweites erscheint eine Kurzausgabe des Analysenergebnisses. Die Zugehörigkeit der Probe zu den vermuteten Sorte wird in Abhängigkeit von der Differenz zwischen dem ermittelten Korrelationskoeffizient und dem eingestellten Korrelationskoeffizient-Grenzwert entweder bestätigt (s. Abbildung 4.30(b)) oder verneint (s. Abbildung 4.31(b)).

Damit ist die Analyse beendet und es wird zum Eingangsmenü (Analysen-Menüpunkte) zurückgekehrt, und es kann die nächste Analyse gestartet werden.

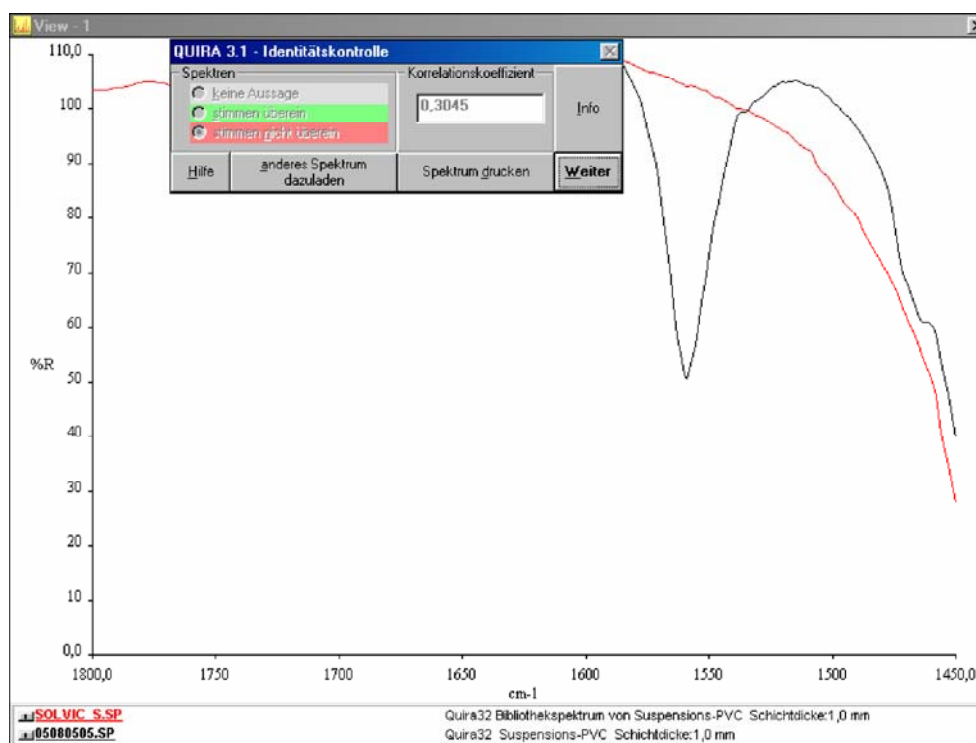


(a)

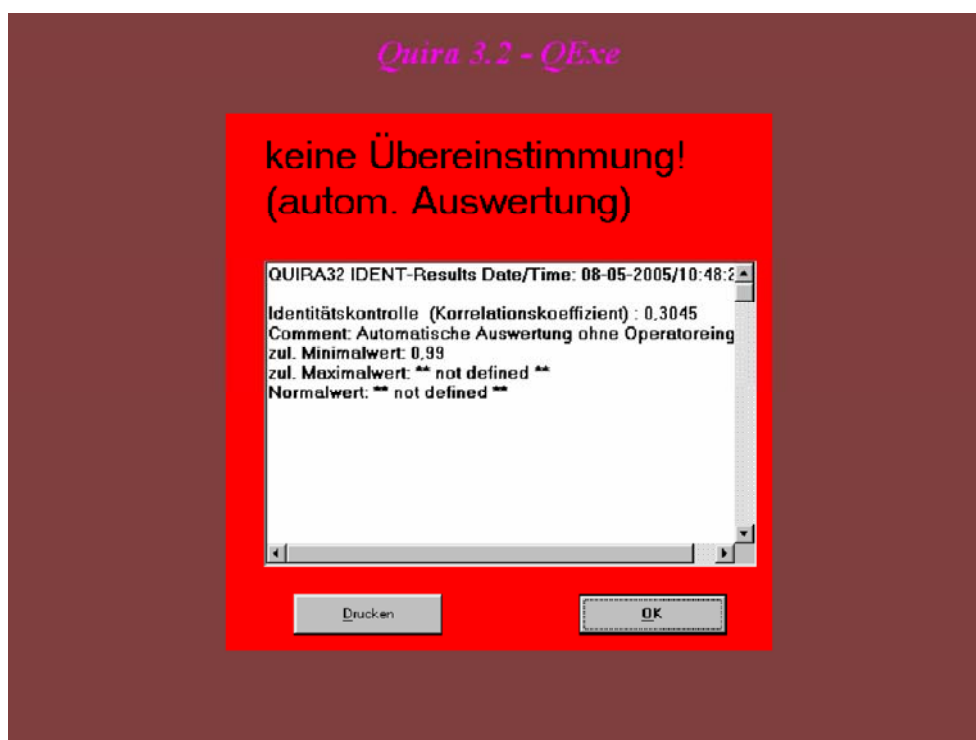


(b)

Abbildung 4.30: (a) Übereinandergelegtes Referenzspektrum und Probenspektrum im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} mit Ergebnisfenster; (b) Kurzausgabe des Analyseergebnisses



(a)



(b)

Abbildung 4.31: (a) Übereinandergelegtes Referenzspektrum und Probenspektrum im Wellenzahlbereich von 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1} mit Ergebnisfenster; (b) Kurzausgabe des Analyseergebnisses

4.3.3 PQS (METRIKA; NIR)

PQS (Polar Qualification System) ist ein Programm der Firma METRIKA für die Datenreduktion und Qualitätskontrolle.

Die Grundidee der Methode rührt von der Darstellung der Spektren im Polar-Koordinatensystem her. Abbildung 4.32 zeigt zwei Spektren, einmal im Standard-Koordinatensystem (oben) und einmal dieselben Spektren im Polar-Koordinatensystem (unten).

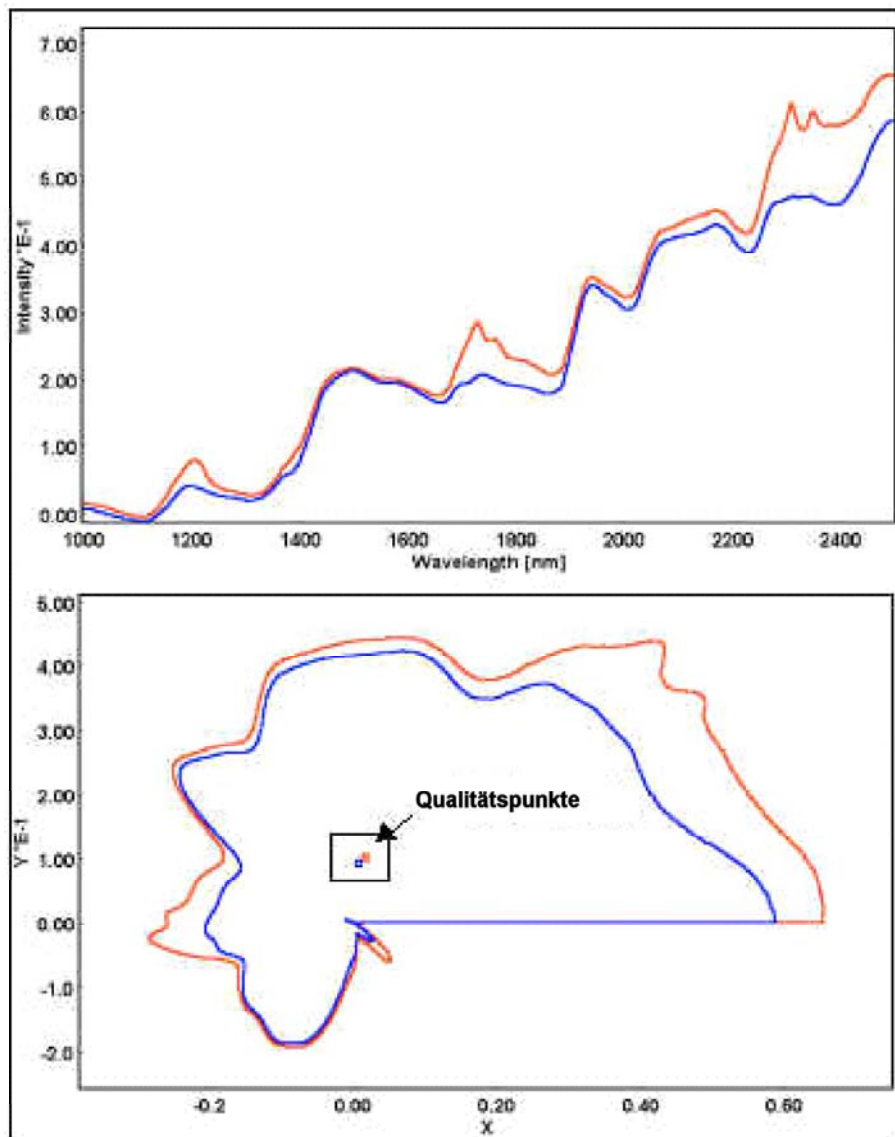


Abbildung 4.32: Spektrendarstellung im Standard-Koordinatensystem (oben) und im Polar-Koordinatensystem (unten) [11]

Bei dem im Polar-Koordinatensystem dargestellten Spektrum entspricht der Radius der Intensitätsskala und der Winkel der Wellenlängenskala. Als Variable wurde hier der Qualitätspunkt eingeführt. Zu jedem Spektrum in den Polar-Koordinaten gehört

ein solcher charakteristischer Qualitätspunkt. Die gegenseitige Position der Qualitätspunkte ist ein Maß für die Unterscheidbarkeit der Spektren.

Die Qualitätspunkte sind als Schwerpunkte des Spektrums zu verstehen und können auf drei unterschiedlichen Wegen (Abbildung 4.33) ermittelt werden: Mit der Punkt-Methode, mit der Linien-Methode und mit der Oberflächen-Methode. Bei der Punkt-Methode wird jeder einzelne Punkt des Spektrums als eine Masseneinheit betrachtet und der Schwerpunkt entsprechend berechnet. Bei der Linien-Methode wird das Spektrum als eine Summe von Liniensequenzen, die jeweils eine Masseneinheit zugeteilt bekommen, betrachtet. Bei der Flächen-Methode wird der Schwerpunkt der von dem Spektrum begrenzten Fläche berechnet.

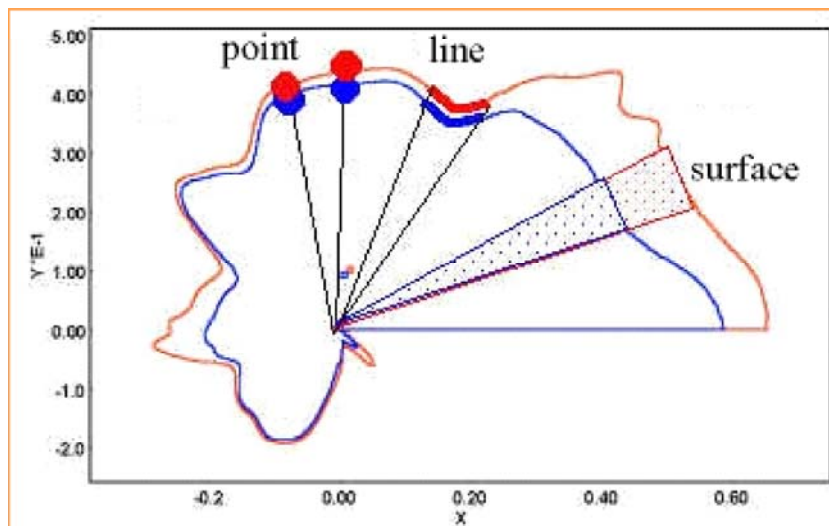


Abbildung 4.33: Qualitätspunkt-Berechnungsmethoden [11]

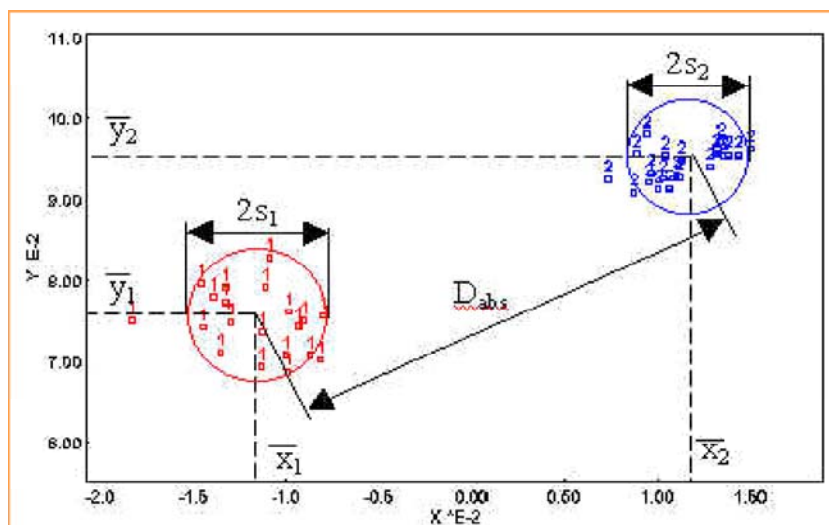


Abbildung 4.34: Clusterunterscheidbarkeit [11]

Abbildung 4.34 stellt nur die Qualitätspunkte zusammen mit den substanzspezifischen

Toleranzkreisen dar, wodurch eine Art Clusteranalyse entsteht. Wichtige Parameter zur Beurteilung dieser Clusteranalyse sind der absolute Abstand (D_{abs}) zwischen den Clustermittelpunkten und die Standardabweichungen (s_1 und s_2) innerhalb der einzelnen Cluster. Daraus resultiert die Empfindlichkeit S :

$$S = \frac{D_{abs}}{s_1 + s_2} \quad (4.10)$$

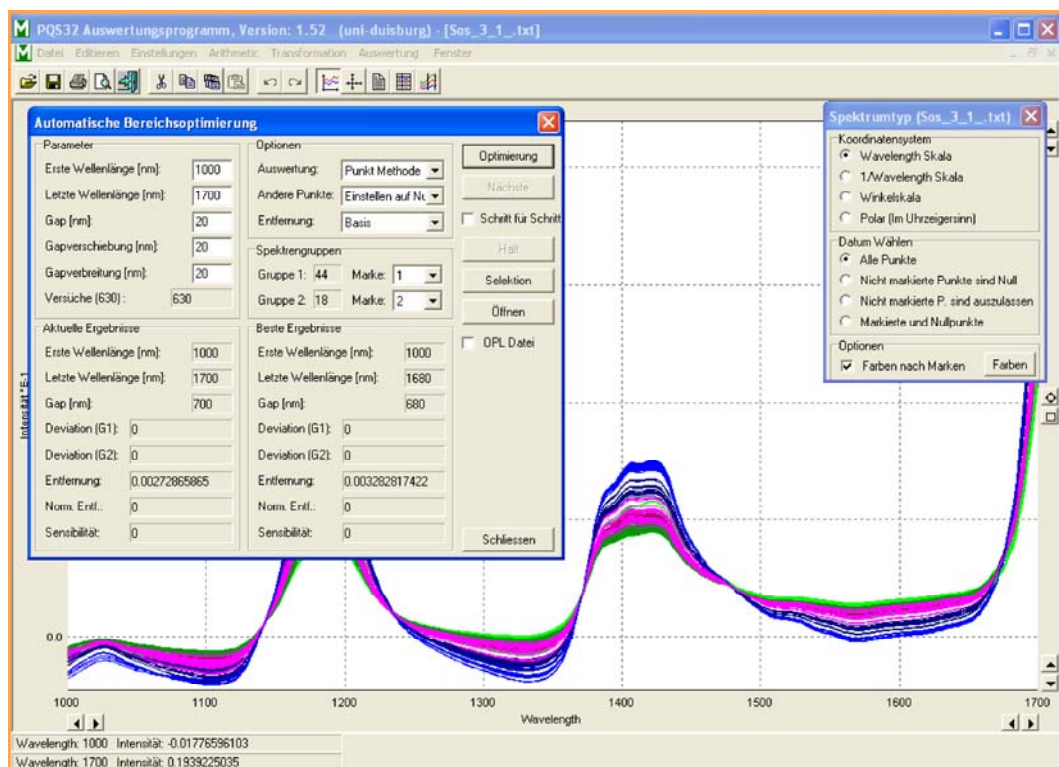


Abbildung 4.35: PQS-Arbeitsoberfläche mit automatischem Bereichsoptimierungsdialogfeld

Das PQS-Programm ist mit einer Wellenlängenbereich-Optimierungs-Methode ausgestattet (s. Abbildung 4.35). Die Wellenlängenauswahl kann automatisch oder manuell durchgeführt werden. Anschließend werden die nicht ausgewählten Bereiche ausgeblendet und die Qualitätspunkte Neuberechnet.

Das Programm bietet zusätzlich noch Möglichkeiten für Spektrenvorbehandlungen, wie z.B. Normierung, Glättung, 1. Ableitung, 2. Ableitung und MSC (Multiplicative Scatter Corection). Dem Operator stehen auch spektral-arithmetische Berechnungsmöglichkeiten zur Verfügung.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

In den nächsten Kapiteln wird der Weg beschrieben auf dem eine Identitätskontroll-Methode zunächst für unterschiedlich hergestellte PVC-Sorten und anschließend für diverse in der PVC-Verarbeitung verwendete Hilfsstoffe erarbeitet wurde. Bei letzteren handelt es sich um Weichmacher, anorganische Additive und Haftvermittler. Ziel war die Entwicklung eines einheitlichen und praktikablen Verfahrens für die Identitätskontrolle aller in einem PVC-verarbeitenden Betrieb anfallenden Rohstoffe.

Tabelle 5.1: Zur Verfügung stehende PVC-Sorten

Nr.	Name	Chargen	Hersteller	Art
1	Solvic 374 MB	15	Solvin, ehemals Solvay	Emulsionspolymerisat
2	Solvic 266 SF	6	Solvin, ehemals Solvay	Suspensionspolymerisat,
3	Vestolit B 7021	13	Vestolit, ehemals Chemische Werke Hüls	Emulsionspolymerisat
4	Vestolit E 7031	10	Vestolit, ehemals Chemische Werke Hüls	Emulsionspolymerisat
5	Vestolit P 1330 K	19	Vestolit, ehemals Chemische Werke Hüls	Emulsionspolymerisat
6	Vinnol E 70 CQ	8	Vinnolit, ehemals Wacker	Emulsionspolymerisat
7	Vinnol P 70	8	Vinnolit, ehemals Wacker	Mikrosuspensionspolymerisat

5.1 Identitätskontrolle von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten

Für die Untersuchungen standen insgesamt 79 Chargen von 7 unterschiedlichen pulverförmigen PVC-Sorten zur Verfügung. In der Tabelle 5.1 sind hierzu die wichtigsten Informationen zusammen mit der Anzahl der Chargen zusammengefasst.

5.1.1 Vergleich zwischen Nahem und Mittlerem Infrarot

Die festen, pulverförmigen PVC-Proben wurden auf unterschiedliche Art und Weise vermessen:

1. im Nahen Infrarot (NIR) mit dem NIRVIS Spektrometer der Firma BÜCHI mit einer Sonde für diffuse Reflexion auf Basis eines Lichtfaserbündels;
2. im Nahen Infrarot (NIR) mit dem METRINIR Spektrometer der Firma METRIKA in diffuser Reflexion;
3. im Mittleren Infrarot (MIR) mit dem Spectrum-One Spektrometer der Firma Perkin-Elmer und einem Diamant-ATR-Zubehör;
4. im Mittleren Infrarot (MIR) ebenfalls mit dem Spectrum-One Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, jedoch mit einer Zubehöreinheit für diffuse Reflexion.

Von allen zur Verfügung stehenden Chargen einer Sorte wurden jeweils 3 oder 4 Proben genommen und spektroskopisch vermessen.

Alle Spektren, sowohl die Mittel- wie auch die Nahinfrarot-Spektren, wurden mit Hilfe des BÜCHI -Programms NIRCAL ausgewertet, ausgenommen die mit dem METRINIR Spektrometer aufgenommenen Spektren, welche mit dem PQS Programm ausgewertet wurden. Bei der Kalibration wurden ca. 2/3 der Spektren in das Kalibrationsset und 1/3 in ein unabhängiges Validationsset aufgenommen. Auf diese Weise war es möglich, einen objektiven Vergleich zwischen der Leistungsfähigkeit des Nah- und Mittelinfrarots zu bekommen.

5.1.1.1 Diskriminierung durch Clusteranalyse im Nahen Infrarot

Messungen mit Reflexionssonde und Lichtleiter (NIRVIS Spektrometer)

Diese Messungen wurden mit Hilfe des NIRVIS Spektrometers der Firma BÜCHI durchgeführt. Als Messtechnik wurde eine Reflexionssonde mit 1,5 m Lichtleiterbündel verwendet. Der Wellenzahlbereich lag zwischen 4000 cm^{-1} und 10000 cm^{-1} .

Abbildung 5.1 zeigt die NIR-Originalspektren aller PVC-Sorten, einschließlich aller Chargen, wobei eine zweifache, in manchen Fällen eine dreifache Wiederholmessung durchgeführt wurde, so dass insgesamt 258 Spektren vorlagen. Die verschiedenen PVC-Sorten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

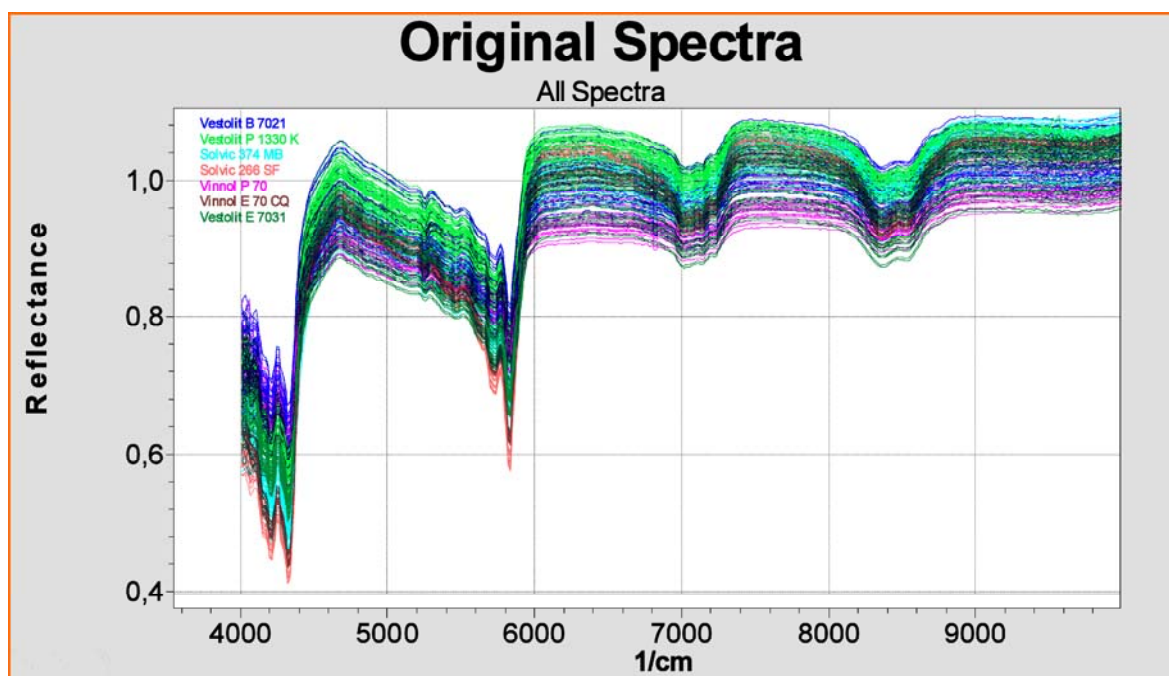


Abbildung 5.1: NIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten aufgenommen mit dem NIRVIS-Spektrometer der Firma BÜCHI unter Verwendung einer Reflexionssonde

Schon in den Originalspektren deutet sich an, dass eine Unterscheidung der verschiedenen Sorten möglich ist, wobei der Unterschiede hauptsächlich auf der Lage der Basislinie beruhen, was typisch für NIR-Spektren von Produktsorten ist, die zwar von ein und derselben chemischen Substanz herrühren, sich aber in ihrer Korngröße unterscheiden.

Zu Erzielung einer besseren Diskriminierung wurden die Originalspektren vor der Clusterbildung einer Vorbehandlung unterworfen. Als beste Vorbehandlungsmethode erwies sich die Multiplicative Scatter Correction Amplification (MSC-Amplification). Abbildung 5.2 zeigt die entsprechend behandelten Spektren.

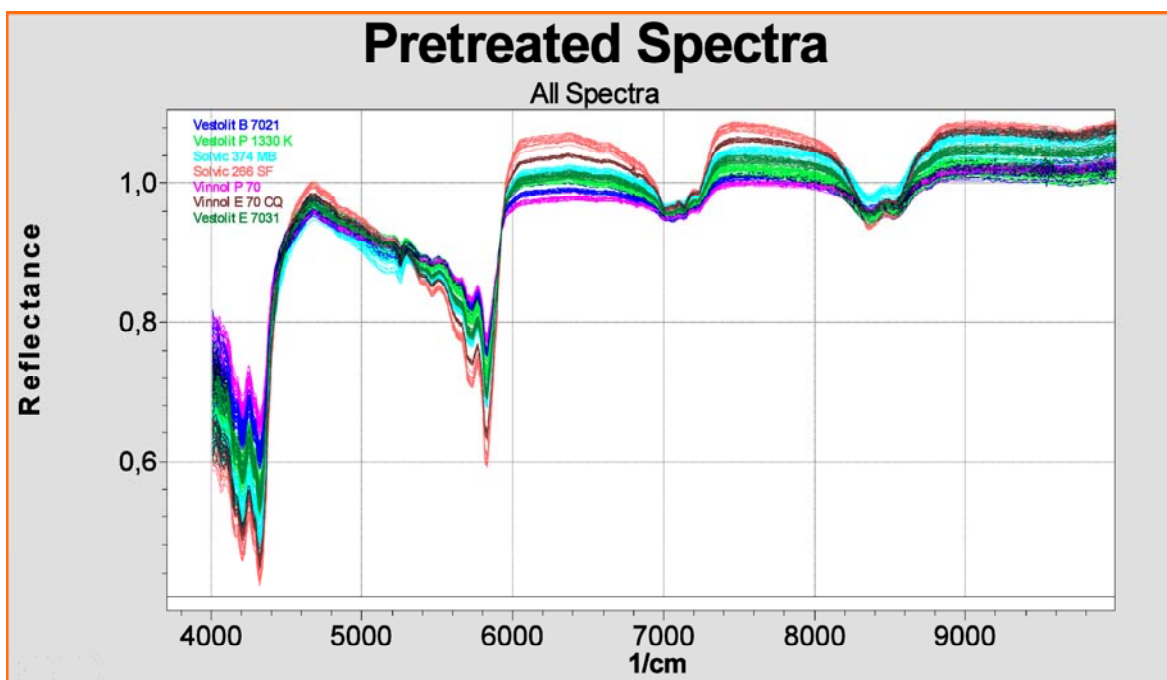


Abbildung 5.2: NIR-Spektren der Abbildung 5.1 nach MSC-Korrektur

Es ist deutlich zu sehen, dass die Spektren innerhalb einer einzelnen PVC-Sorte enger zusammenrücken, was die Unterscheidbarkeit zwischen den Sorten verbessert. In den Spektren sind vier Bereiche zu erkennen, an denen stärkere Absorptionen auftreten: Erstens der CH-Valenz-Deformations-Kombinationsschwingungsbereich bei ca. 4500 cm^{-1} , der Bereich des ersten CH-Obertons bei ca. 5800 cm^{-1} , der Bereich der Kombinationsbande aus erstem CH-Valenz-Oberton plus CH-Deformation bei ca. 7000 cm^{-1} und der Bereich des zweiten CH-Obertons bei ca. 8400 cm^{-1} . Bei der Auswertung wurden auf den zweiten CH-Obertonbereich bei ca. 8400 cm^{-1} verzichtet, und in die Kalibration gingen letztendlich folgende Spektralbereiche ein: $4200\text{--}4416\text{ cm}^{-1}$, $5292\text{--}5940\text{ cm}^{-1}$ und $6960\text{--}7836\text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse im Koordinatensystem der beiden ersten Faktoren (nach Mean Centering). Bei den kreuzförmigen Markierungen handelt es sich um Kalibrationsspektren und bei den rechteckförmigen Markierungen um unabhängige Validationsspektren.

Etwas nachteilig erwies sich bei den Messungen, dass von manchen der Chargen nur relativ wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, so dass die Eintauchtiefe der Sonde nicht immer reproduzierbar gestaltet werden konnte. Dies führte bei einigen Einzelspektren zu Ausreißern, die jedoch entfernt wurden. Aus diesem Grund wurden auch Charge 14 von Solvic 374 MB, Charge 15 von Vestolit P 1330 K und Charge 9 von

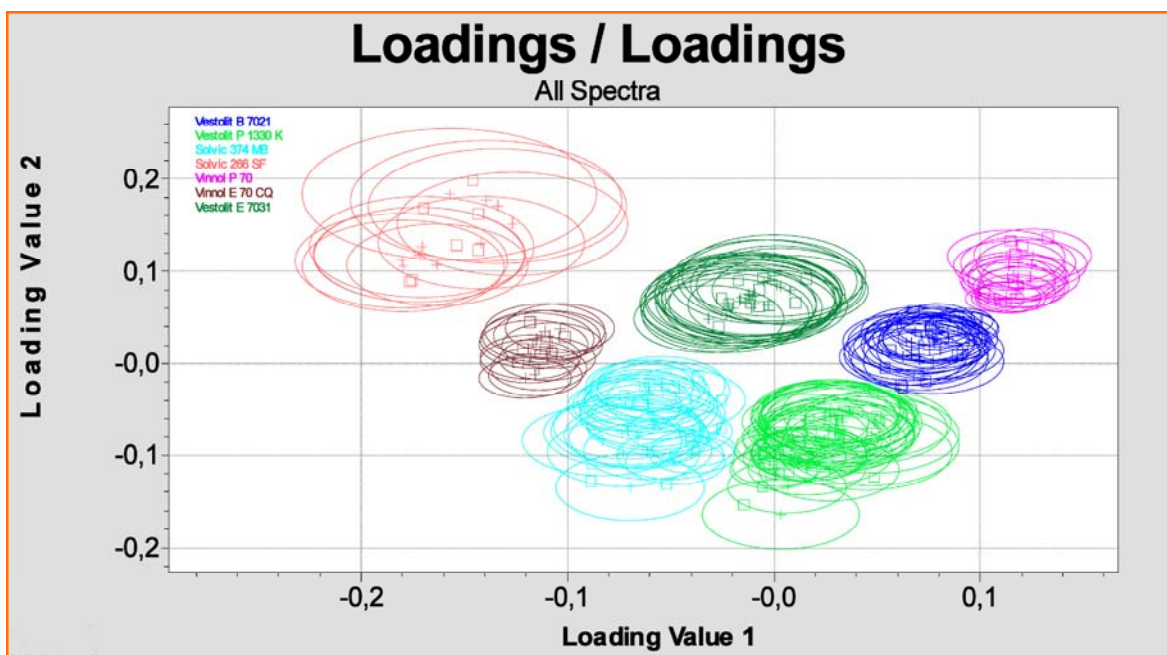


Abbildung 5.3: Cluster Analyse der NIR-Spektren unterschiedlicher PVC-Sorten ($Q_{clu} = 0,84$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Vinnol E 70 CQ nicht berücksichtigt, da von diesen Chargen nur sehr wenig Substanz vorlag. Wie Abbildung 5.3 zeigt, ist im Nahen Infrarot eine eindeutige Diskriminierung aller PVC-Sorten möglich. Das Programm NIRCAL berechnet nach einer Vielfalt von (leider nicht genauer dokumentierter) Kriterien einen Gütewert für die Kalibration, der maximal 1 werden kann. Da dieser Wert auf einer Clusteranalyse beruht, wird hierfür im Folgenden die Bezeichnung Q_{clu} verwendet werden. Q_{clu} besitzt in diesem Fall den Wert von 0,84.

Messungen mit der Diffuse-Reflexions-Technik (METRINIR Spektrometer)

Diese Messungen wurden in diffuser Reflexion mit Hilfe des METRINIR Spektrometers der Firma METRIKA durchgeführt. Das verwendete Chemometrieprogramm war in diesem Fall PQS (Polar Qualification System). Der Wellenlängenbereich betrug 1000 bis 1700 nm (5882 cm^{-1} - 10000 cm^{-1}).

Abbildung 5.4 zeigt die NIR-Spektren aller PVC-Sorten, einschließlich aller Chargen, wobei eine zweifache Wiederholmessung durchgeführt wurde, so dass insgesamt 237 Spektren vorlagen. Die verschiedenen PVC-Sorten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

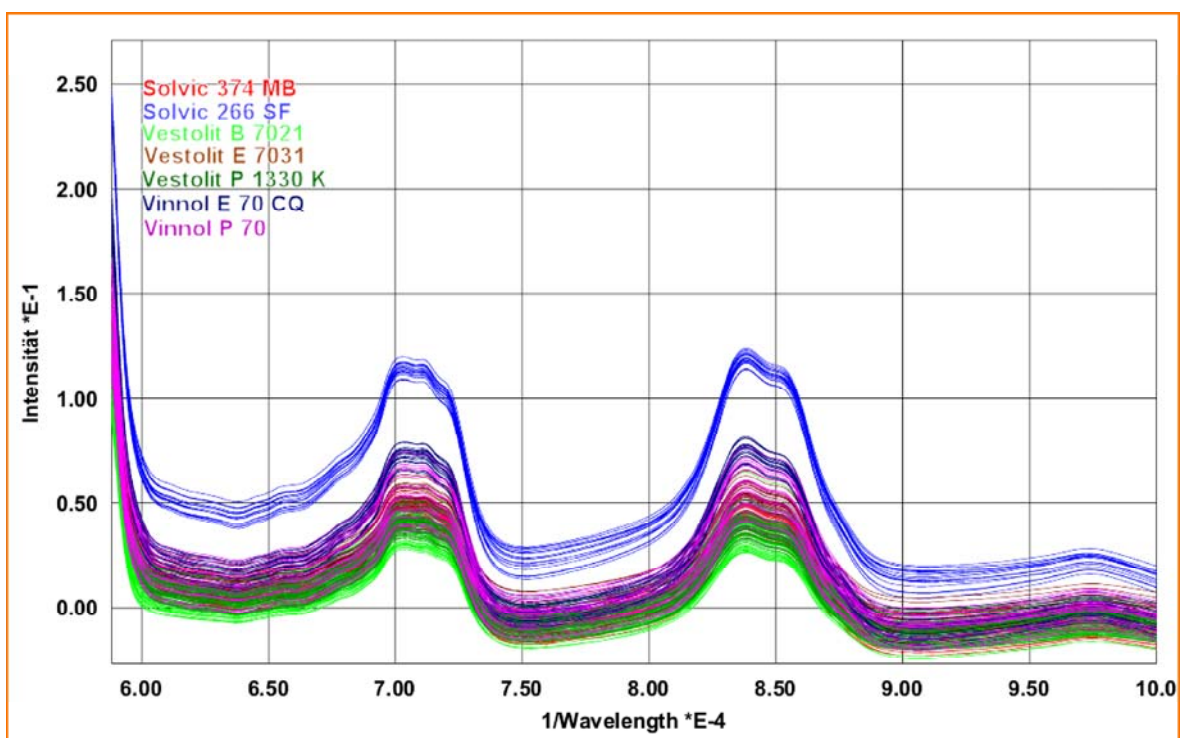


Abbildung 5.4: NIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten aufgenommen mit dem METRINIR-Spektrometer in diffuser Reflexion

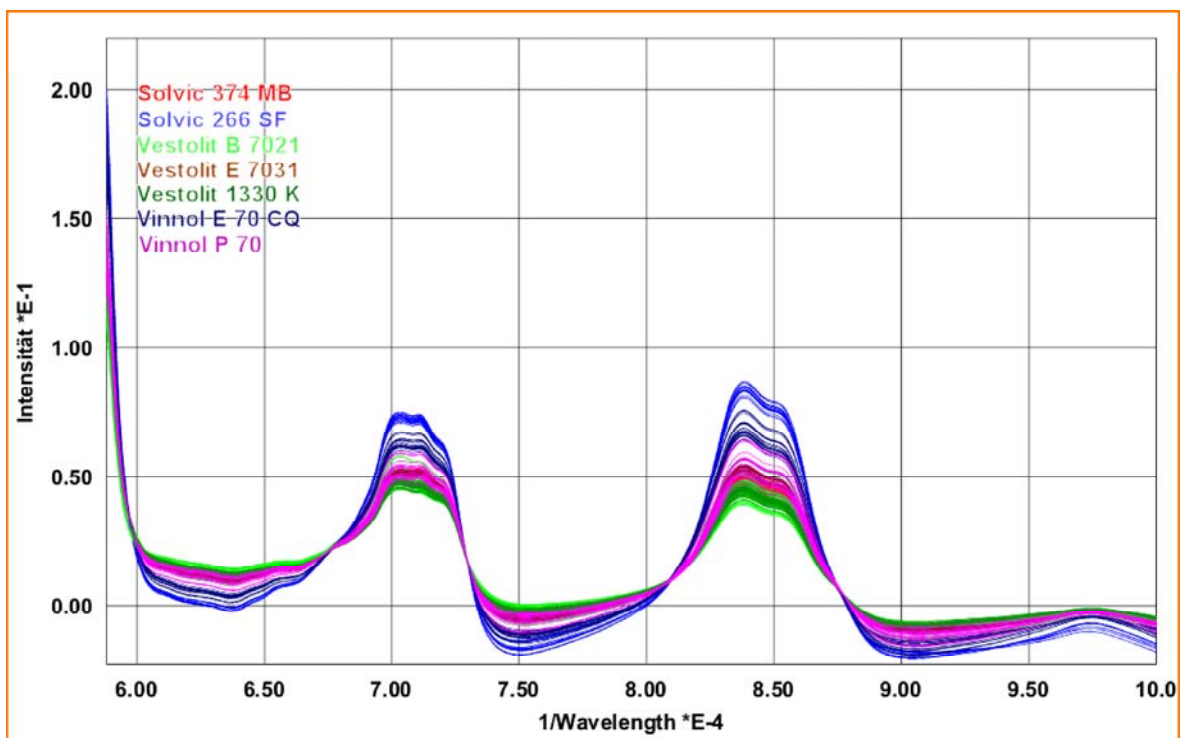


Abbildung 5.5: NIR-Spektren der Abbildung 5.4 nach MSC-Korrektur

Eine Unterscheidung der verschiedenen PVC-Sorten ist mit dieser Technik ebenfalls möglich.

Abbildung 5.5 zeigt die Spektren nach Multiplicative Scatter Correction (MSC). Auch hier liegt, wie bei den NIRVIS-Spektren, eine deutliche Unterscheidbarkeit vor.

Bei den Messungen mit METRINIR-Spektrometer wurde ein schmalerer Wellenzahlbereich als bei dem NIRVIS-Spektrometer verwendet. Dementsprechend sind lediglich zwei Bereiche zu erkennen (bei NIRVIS gab es vier Bereiche), an denen stärkere Absorptionen auftreten: der Bereich der Kombinationsbande aus erstem CH-Valenz-Oberton plus CH-Deformation bei ca. 7000 cm^{-1} und der Bereich des zweiten CH-Obertons bei ca. 8400 cm^{-1} . In die Kalibration gingen nur die Spektralbereiche von 5882 cm^{-1} bis 7102 cm^{-1} und von 7321 cm^{-1} bis 8547 cm^{-1} ein.

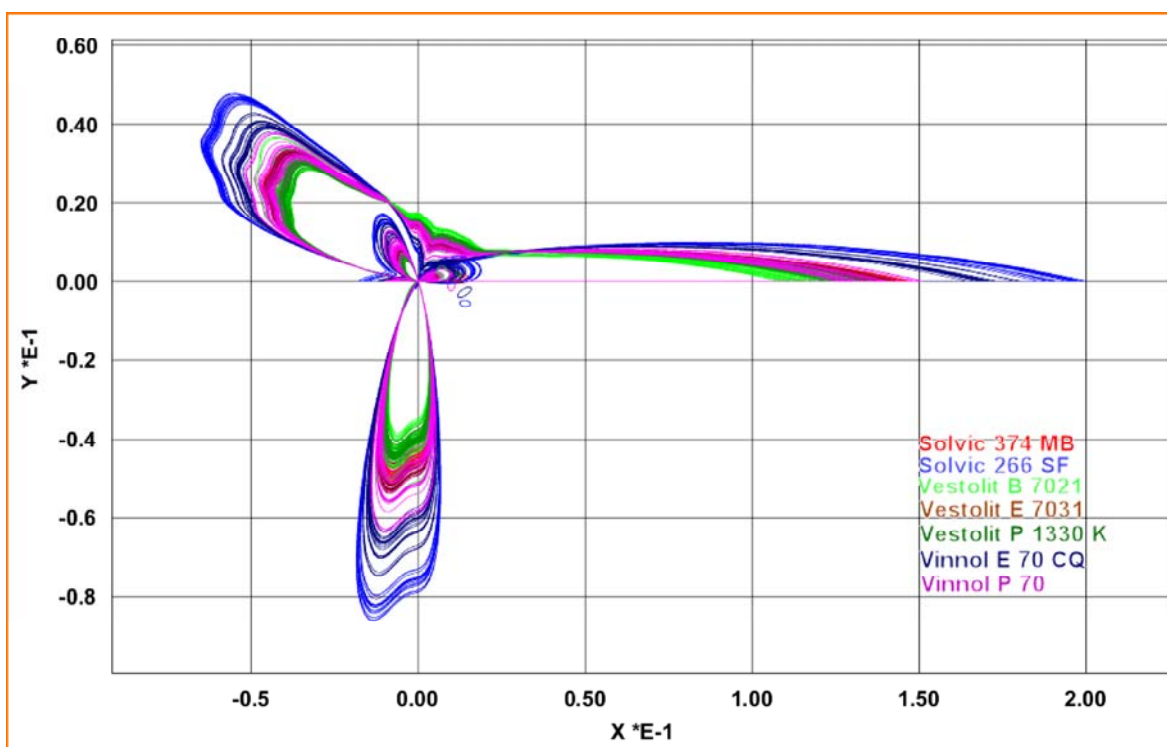


Abbildung 5.6: NIR-Spektren der Abbildung 5.4 nach MSC-Korrektur, dargestellt im Polarkoordinatensystem

Abbildung 5.6 zeigt die aufgenommenen Spektren im Polarkoordinatensystem. Die Intensitäten sind dabei als Abstände vom Nullpunkt dargestellt, und die Wellenlängenskala wurde in eine Winkelskala (von 0° bis 360° um den Nullpunkt) umgewandelt. Die Qualitätspunkte der einzelnen Spektren, die mit der Oberflächen-Methode ausgerechnet wurden, sind ebenfalls in das Diagramm eingetragen.

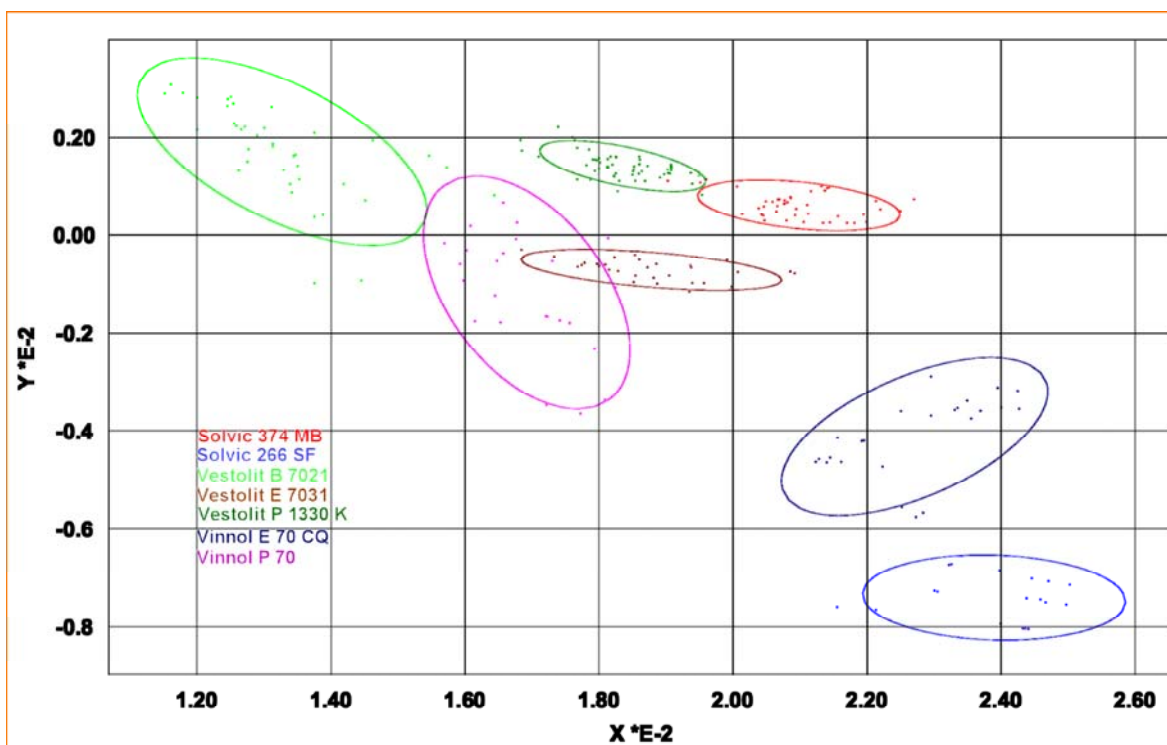


Abbildung 5.7: Ergebnis der Clusteranalyse der unterschiedlichen PVC-Sorten, durchgeführt mit der PQS-Methode

Abbildung 5.7 zeigt die Clusteranalyse im Polarkoordinatensystem. Dargestellt sind nur die Qualitätspunkte und die zu den unterschiedlichen PVC-Sorten gehörigen Toleranzkreise (s. Abbildung 4.34 auf Seite 96) in unterschiedlichen Farben.

Wie die Abbildung 5.7 zeigt, ist im Nahen Infrarot mit diesem Spektrometer und PQS-Methode eine eindeutige Diskriminierung von fünf PVC-Sorten möglich. Lediglich die Cluster von zwei PVC-Sorten, Vestolit E 7031 und Vinnol P 70, zeigen eine geringfügige Überlappung. Dies rührt wahrscheinlich von den eingeschränkten spektralen Informationen, bedingt durch den verwendeten schmalen Wellenzahlbereich, her.

5.1.1.2 Diskriminierung durch Clusteranalyse im Mittleren Infrarot (Spectrum-One Spektrometer)

Messungen mit der Diamant-ATR-Einheit

Abbildung 5.8 zeigt die mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik aufgenommene Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten einschließlich der zugehörigen Chargen. Es wurden insgesamt 237 Spektren aufgenommen. Von jeder Charge wurden zusätzlich zwei Wiederholungspektren (nach erneuter Präparation) aufgenommen. An Hand dieser

Wiederholmessungen zeigte sich eine deutliche Schwankung in der Basislinie.

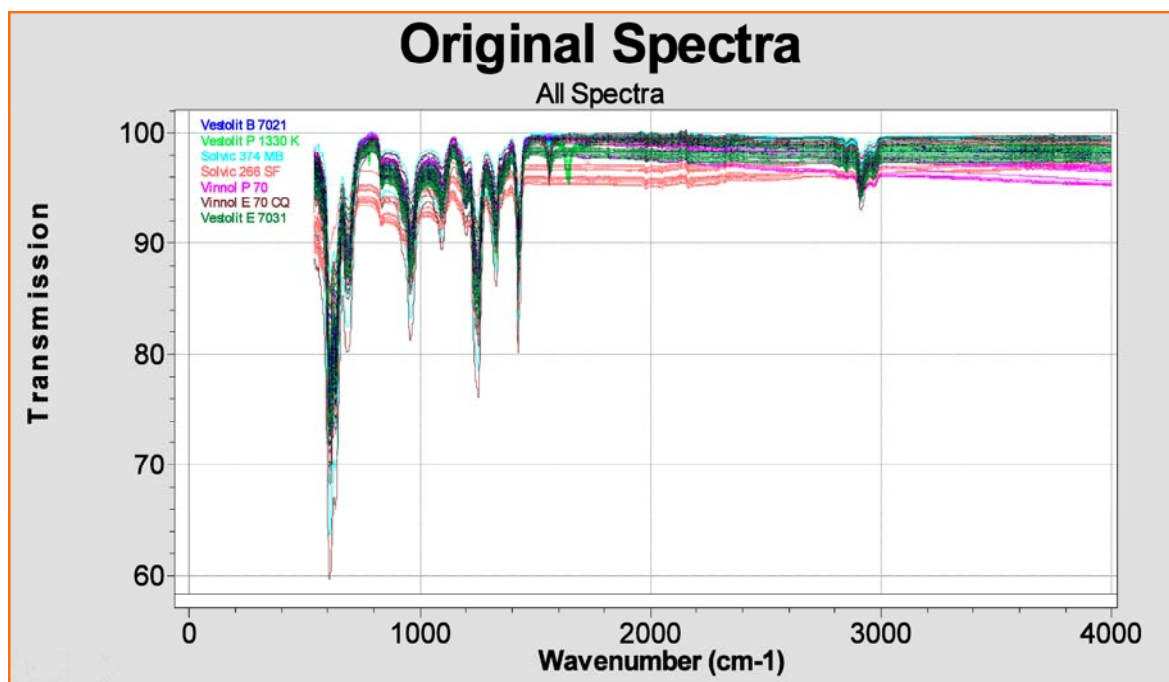


Abbildung 5.8: Mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommene MIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten

Im Gegensatz zu den NIR-Spektren kann die Lage der Basislinie nicht zu Diskriminierung genutzt werden, weil bei der Präparation mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik die Probe gepresst und in innerer Totalreflexion vermessen wird. Die Korngröße hat dabei, im Gegensatz zu NIR-Messungen in diffuser Reflexion nur einen geringen und relativ unspezifischen Einfluss auf die Spektren. Zudem wird die Morphologie der Probe durch das Anpressen verändert. Eine Unterscheidung verschiedener PVC-Sorten ist also nur dann möglich, wenn diese unterschiedliche Absorptionsbanden oder charakteristische Gruppenfrequenzen aufweisen. Dass dies tatsächlich der Fall ist, soll im Folgenden gezeigt werden.

Abbildung 5.9 zeigt die vorbehandelten MIR-Spektren. Als Vorbehandlung wurde die Normierung zwischen 0 und 1 Extinktionseinheiten, 9-Punkte-Glättung nach Savitzky-Golay und MSC-Amplification verwendet.

Die charakteristischen Banden werden in den folgenden Abbildungen gezeigt.

Bei allen Chargen von Vestolit P 1330 K taucht jeweils eine charakteristische Bande bei 780 cm^{-1} und bei 1646 cm^{-1} auf (s. Abbildungen 5.10 und 5.11).

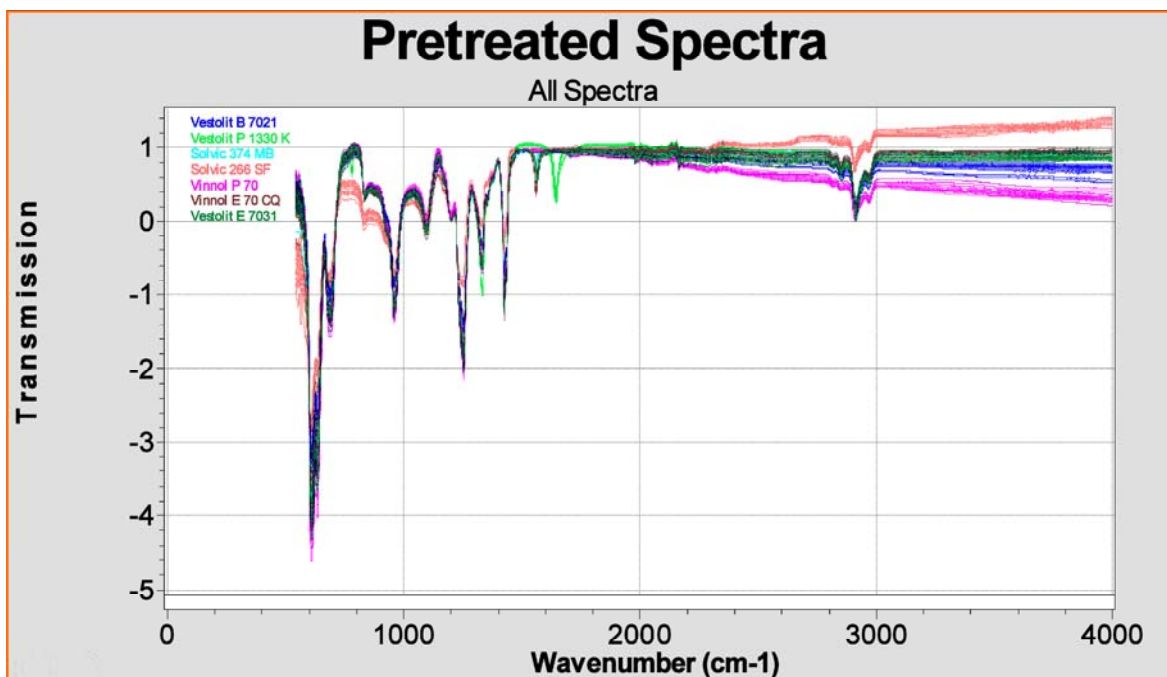


Abbildung 5.9: MIR-Spektren der Abbildung 5.8 nach Vorbehandlung

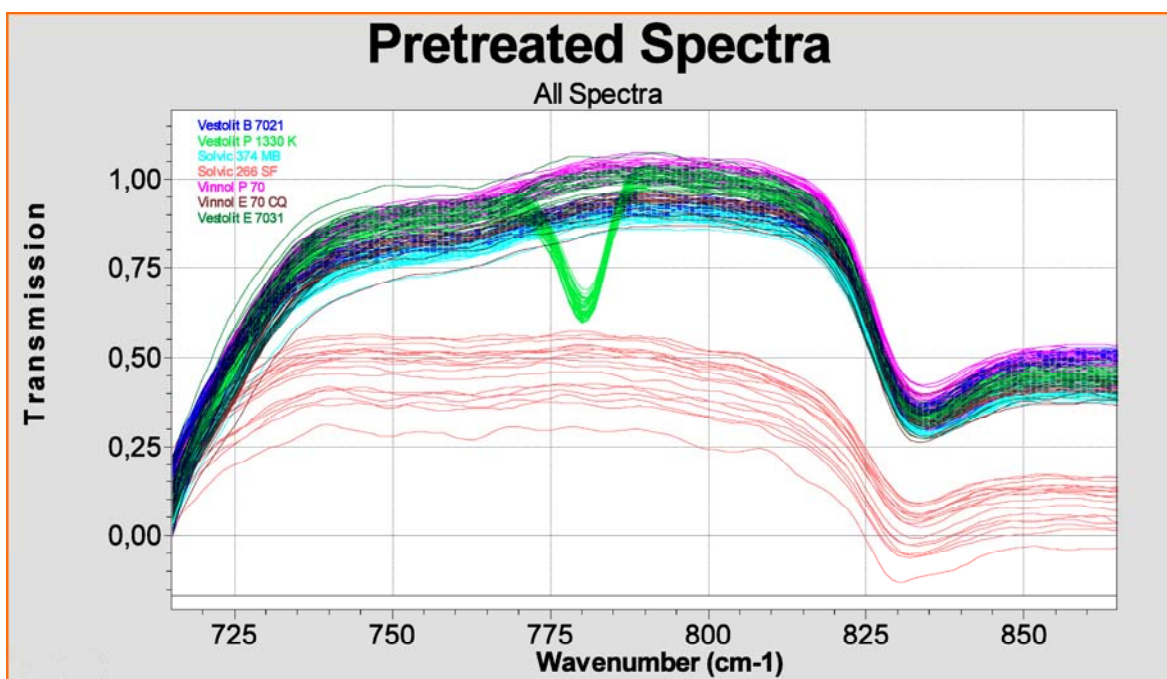


Abbildung 5.10: Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.9 im Spektralbereich 715 - 865 cm^{-1}

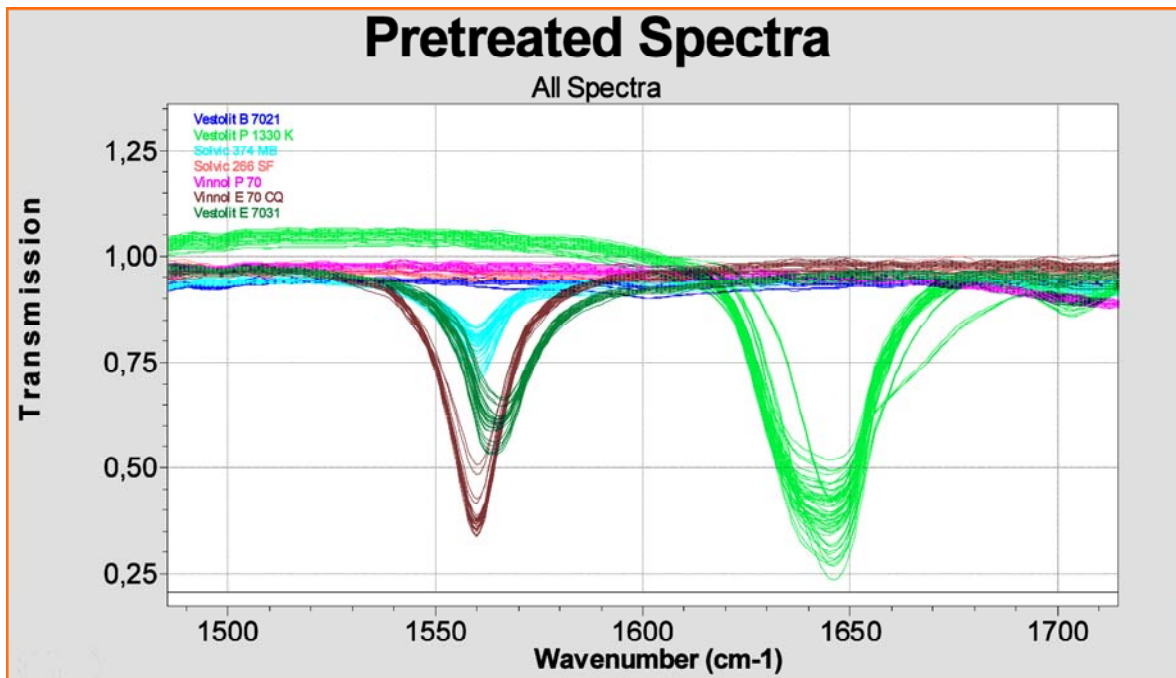


Abbildung 5.11: Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.9 im Spektralbereich 1485 - 1715 cm^{-1}

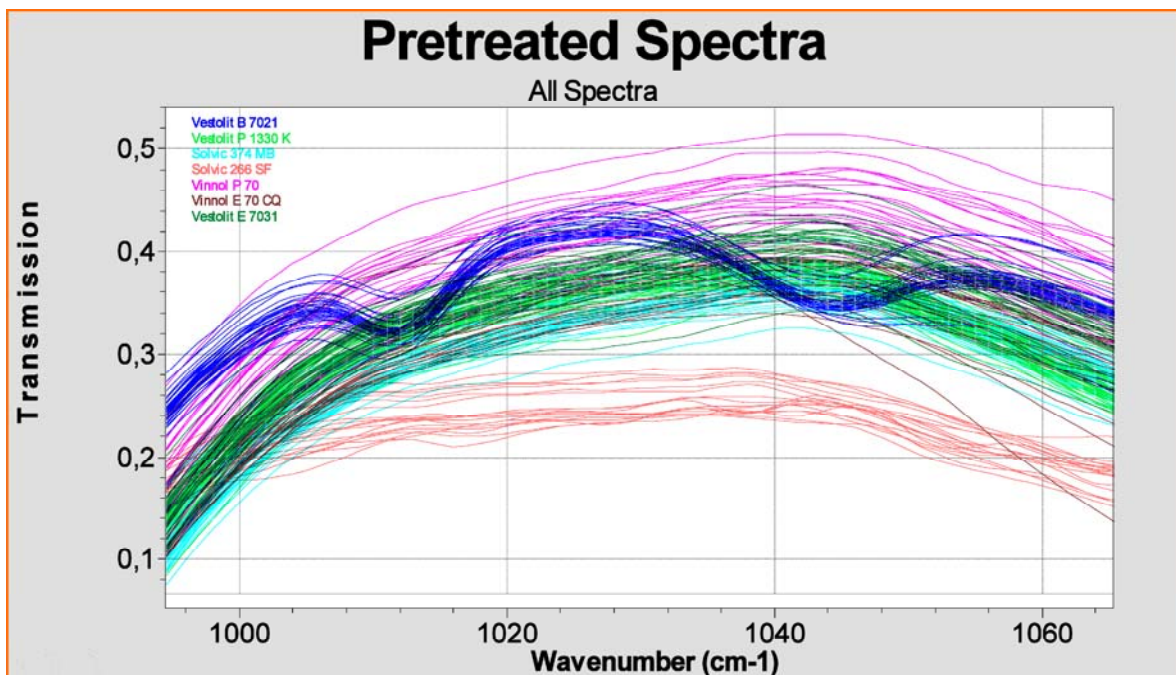


Abbildung 5.12: Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.9 im Spektralbereich 995 - 1065 cm^{-1}

Auch Vestolit B 7021 unterscheidet sich von den restlichen PVC-Sorten, und zwar durch zwei breite relativ wenig intensive Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} bei 1045 cm^{-1} und 1012 cm^{-1} (s. Abbildung 5.12).

Vinnol E 70 CQ fällt durch eine besonders intensive Bande bei 1559 cm^{-1} auf (s. Abbildung 5.11). Diese Bande tritt zum Teil auch bei einigen der anderen PVC-Sorten auf, allerdings mit wesentlich geringerer Intensität. So taucht bei Solvic 374 MB an der gleichen Stelle eine mittelstarke Bande auf, die in ihre Intensität deutlich geringer als die von Vinnol E 70 CQ ist. In der Nachbarschaft, bei 1565 cm^{-1} , hat Vestolit E 7031 eine charakteristische mittelstarke Absorptionsbande (s. Abbildung 5.11).

Worauf die Diskriminierung von Vinnol P 70 (Mikrosuspensionspolymerisat) und Solvic 266 SF (Suspensionspolymerisat) beruht, ist mit bloßen Augen an den Spektren nicht zu erkennen. Die chemometrische Auswertung zeigt jedoch, dass eine eindeutige Diskriminierung trotzdem möglich ist.

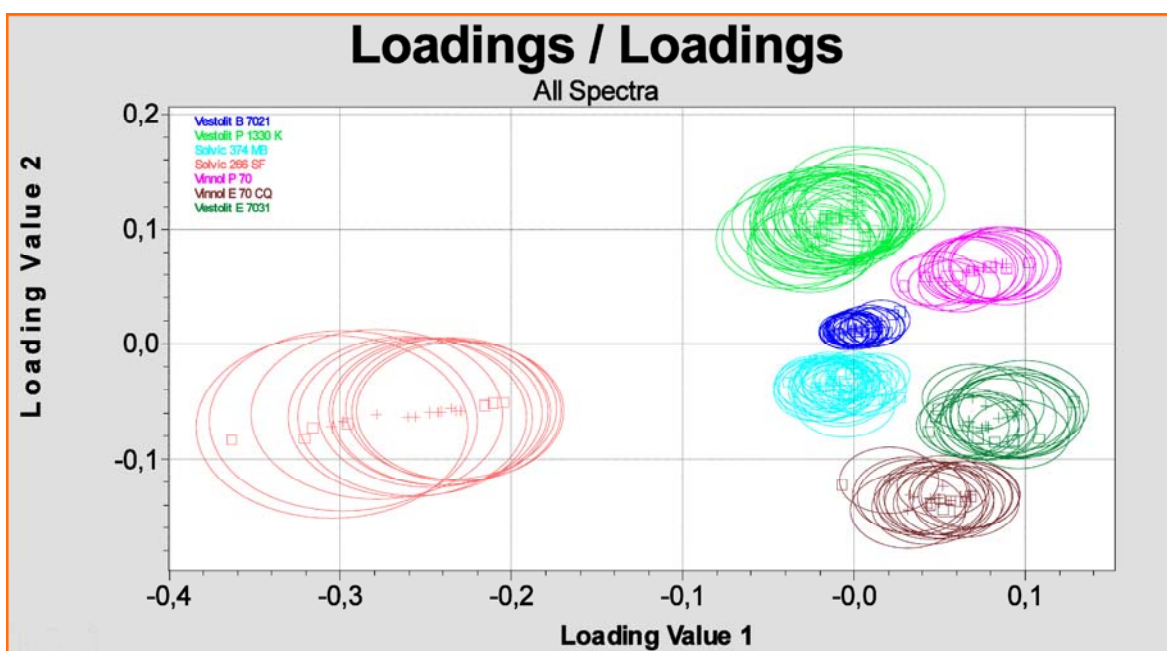


Abbildung 5.13: Ergebnisse der Clusteranalyse der MIR-Diamant-ATR-Spektren unterschiedlicher PVC-Sorten ($Q_{Clu} = 0,88$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Abbildung 5.13 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse in einem Koordinatensystem aus den ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering). In die Clusteranalyse gingen folgende Wellenlängenbereiche ein: $750 - 800\text{ cm}^{-1}$, $1000 - 1060\text{ cm}^{-1}$, $1170 - 1220\text{ cm}^{-1}$ und $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$. Diese Spektralbereiche entsprechen zum Teil den vorher genannten spezifischen Absorptionsbereichen der einzelnen PVC-Sorten.

Wie man sieht, unterscheiden sich alle PVC-Sorten im Mittleren Infrarot, dank der spezifischen Absorptionsbanden der einzelnen PVC-Sorten, deutlich. Die Kalibration ist sogar etwas besser als im Nahen Infrarot. Dies zeigt der Q_{clu} -Wert, der in diesem Fall 0,88 (im NIR 0,84) erreicht.

Messungen mit der Diffuse-Reflexions-Einheit

Abbildung 5.14 zeigt die mit Hilfe der Diffuse-Reflexions-Technik aufgenommene Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten. Es wurden insgesamt 237 Spektren aufgenommen. Von jeder Charge wurden zusätzlich zwei Wiederholungspektren (nach erneuter Probenpräparation) aufgenommen. An Hand dieser Wiederholmessungen zeigte sich eine relativ starke Schwankung in der Basislinie. Dies ist auf unterschiedliche bei der Präparation auftretende Packungsdichte des PVC-Pulvers zurückzuführen, allerdings rücken auch hier nach einer Multiplicative Scatter Correction (MSC) die Spektren der einzelnen PVC-Sorten enger zusammen.

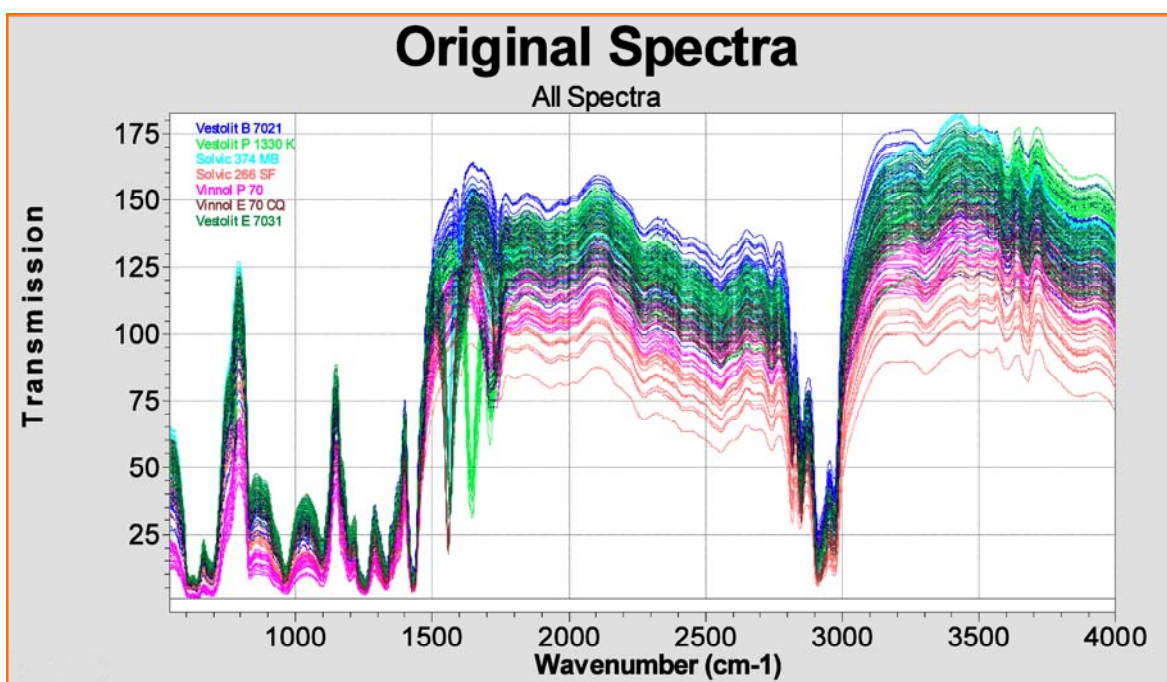


Abbildung 5.14: Mit der Diffuse-Reflexions-Technik aufgenommene MIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten

Bei den mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik durchgeführten Messungen wurde die Probe gepresst und in innerer Totalreflexion (Einfachreflexion) vermessen. Dies bedeutet, dass nur sehr geringe Probenteile erfasst wurden, denn bei 600 cm^{-1} ($\lambda = 16,7\text{ }\mu\text{m}$) beträgt die Eindringtiefe des IR-Strahls, gemäß Gleichung 4.2 auf Seite 67, $3,7\text{ }\mu\text{m}$ und bei 2910 cm^{-1} ($\lambda = 3,4\text{ }\mu\text{m}$) nur noch $0,76\text{ }\mu\text{m}$.

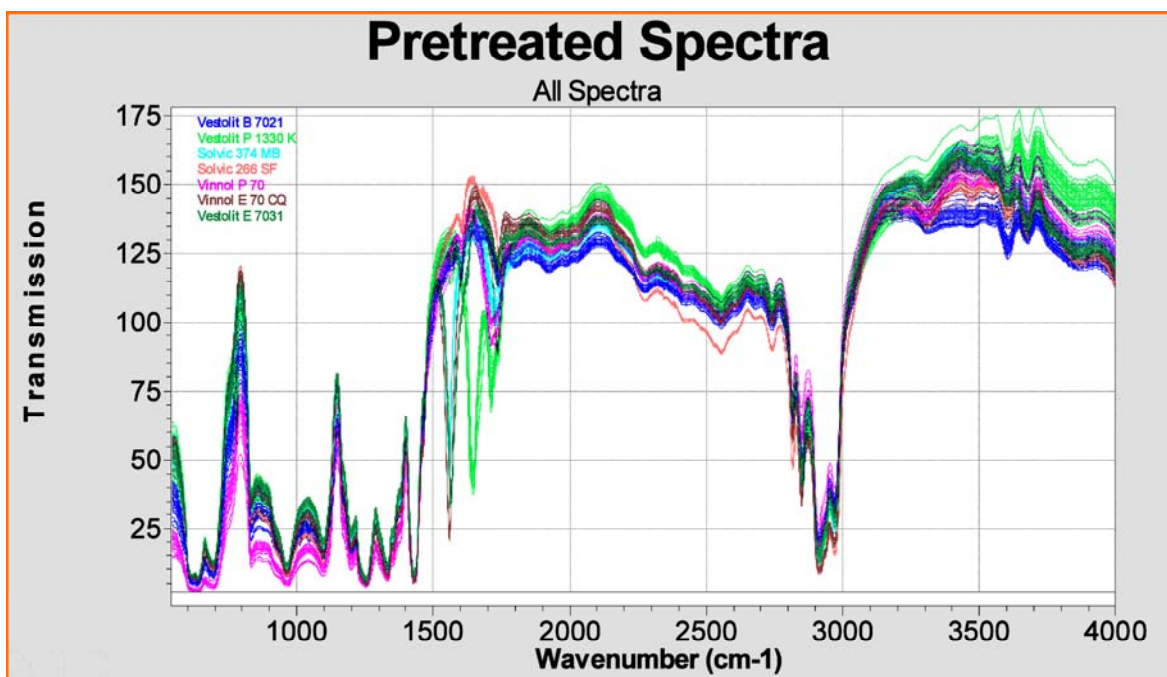


Abbildung 5.15: Spektren der Abbildung 5.14 nach Vorbehandlung

Demgegenüber haben wir bei der Diffuse-Reflexions-Technik eine wesentlich höhere Eindringtiefe. An Hand der Intensität der Bande bei 2910 cm^{-1} wird durch Vergleich mit der entsprechenden Bande im Diamant-ATR-Spektrum eine Eindringtiefe von ca. $32\text{ }\mu\text{m}$ geschätzt, wobei Luftzwischenräume noch nicht mitberücksichtigt sind.

Diesen Tatsachen entsprechend sind die Diffuse-Reflexions-Spektren viel intensiver als die Diamant-ATR-Spektren, und dadurch sind die für unterschiedliche Herstellungsprozesse spezifischen Absorptionsbanden der verschiedenen PVC-Sorten auch deutlich intensiver und strukturierter. Die Diskriminierung verschiedener PVC-Sorten sollte also bei der Diffuse-Reflexions-Technik besser sein. Dies ist tatsächlich der Fall, was schon an den vorbehandelten Spektren deutlich zu erkennen ist (s. Abbildung 5.15).

Die sortenspezifischen Banden werden an Hand der folgenden Abbildungen näher diskutiert, wobei darauf eingegangen wird, welche Banden im Vergleich zu den ATR-Spektren zusätzlich auftreten.

Bei allen Chargen von Vestolit P 1330 K taucht wieder die charakteristische Bande bei 780 cm^{-1} auf (s. Abbildungen 5.16). Im Bereich von 1600 bis 1750 cm^{-1} erscheinen bei 1646 cm^{-1} und zusätzlich bei 1712 cm^{-1} zwei gut strukturierte charakteristische Banden (s. Abbildung 5.18).

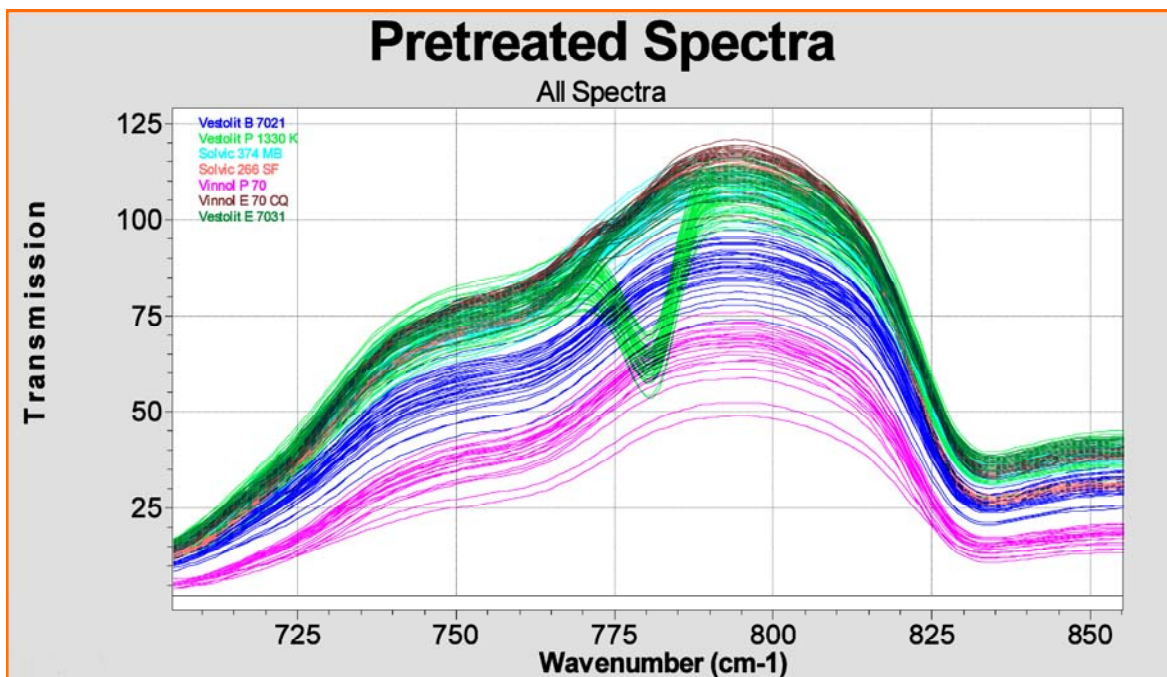


Abbildung 5.16: Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.15 im Spektralbereich 705 - 855 cm^{-1}

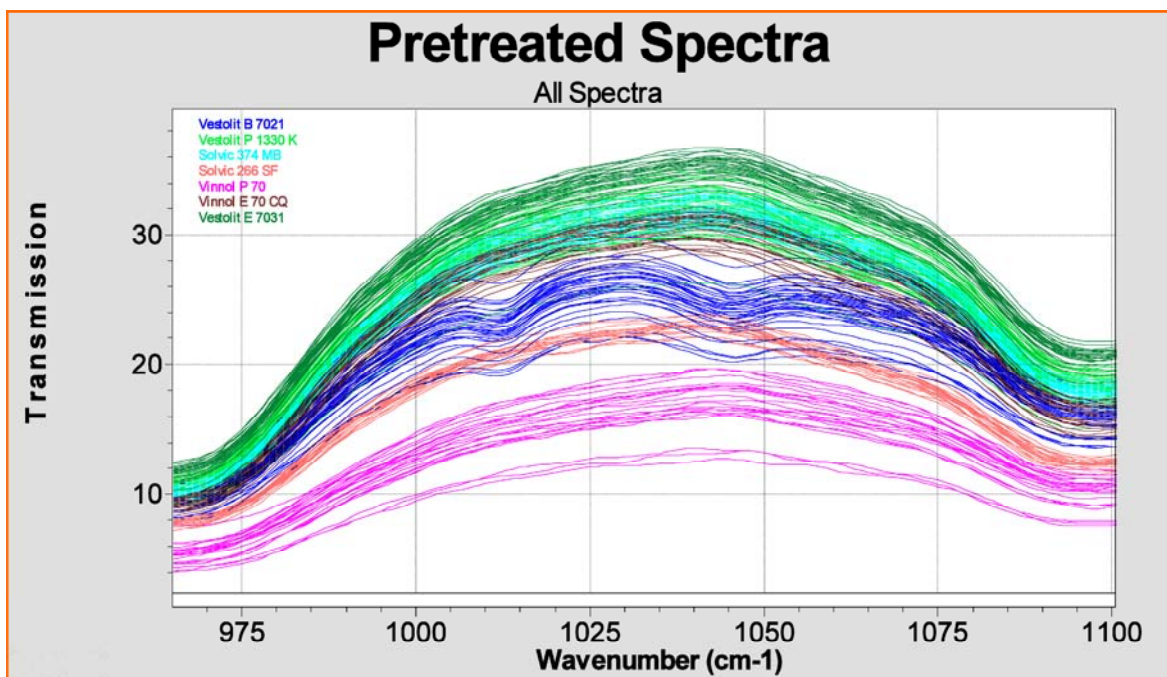


Abbildung 5.17: Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.15 im Spektralbereich 965 - 1100 cm^{-1}

Bei Vestolit B 7021 erscheinen zusätzlich zu den zwei breiten relativ wenig intensiven Absorptionsbanden bei 1012 cm^{-1} und 1045 cm^{-1} (s. Abbildung 5.17), die schon in den ATR-Spektren beobachtet wurden, zwei schwache Banden bei 1741 cm^{-1} und 1601 cm^{-1} (s. Abbildung 5.18).

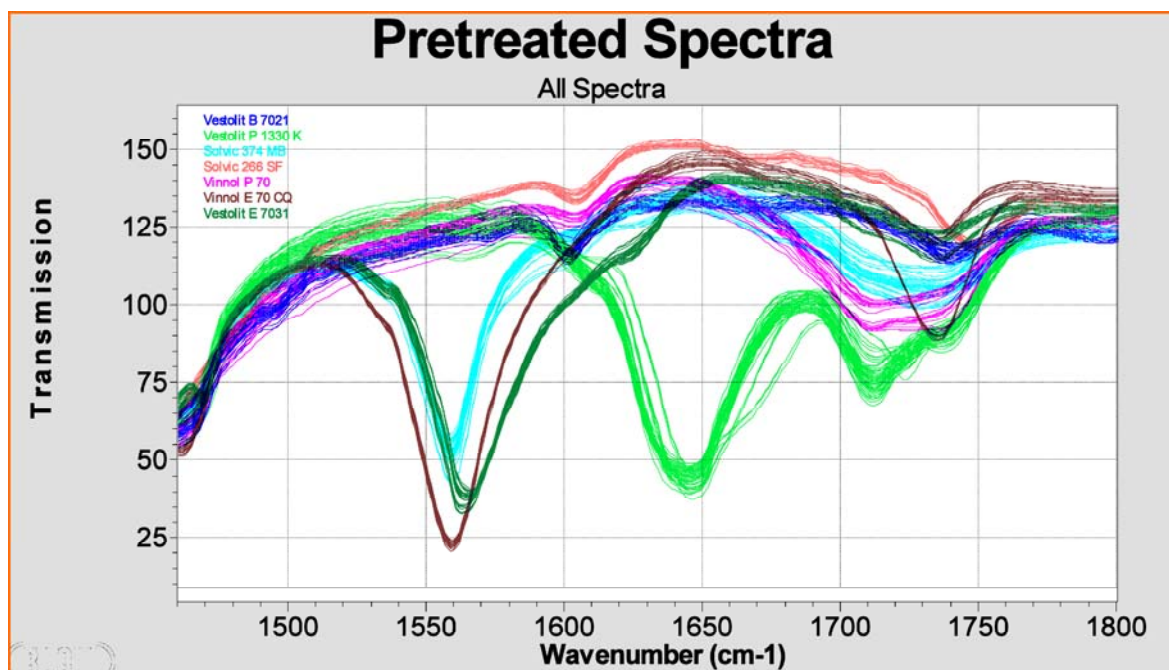


Abbildung 5.18: Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.15 im Spektralbereich $1460 - 1800\text{ cm}^{-1}$

Vinnol E 70 CQ fällt wiederum durch eine besonders intensive Bande bei 1559 cm^{-1} und zusätzlich durch eine mittelstarke Bande bei 1735 cm^{-1} auf. Eine Bande bei 1559 cm^{-1} tritt auch bei Solvic 374 MB auf, allerdings mit wesentlich geringerer Intensität. Außer dies haben alle Chargen von Solvic 374 MB eine schwache, breite Bande bei 1734 cm^{-1} . Vestolit E 7031 hat eine charakteristische starke Absorptionsbande bei ca. 1565 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 1734 cm^{-1} (s. Abbildung 5.18).

Bei allen Chargen von Vinnol P 70 (Mikrosuspensionspolymerisat) erscheint eine breite aber schwache gut strukturierte Bande bei 1713 cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 1604 cm^{-1} . Diese Banden waren bei Diamant-ATR-Spektren nicht zu beobachten. Solvic 266 SF (Suspensionspolymerisat) hat ebenfalls zwei charakteristische, schwache Banden bei 1603 und 1750 cm^{-1} (s. Abbildung 5.18), welche in den Diamant-ATR-Spektren ebenfalls nicht zu erkennen waren.

Tabelle 5.2 zeigt noch einmal ein Gegenüberstellung der mit der Diamant-ATR-Technik und der Diffuse-Reflexions-Technik gefundenen für die einzelnen PVC-Sorten charakteristischen Absorptionsbanden.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der mit der Diamant-ATR-Technik und der Diffuse-Reflexions-Technik gefundenen charakteristischen Absorptionsbanden. Die Banden des PVC-Grundmaterials sind nicht aufgeführt

PVC-Sorte	Diffuse Reflexion		Diamant-ATR	
	Bande bei	Absorption	Bande bei	Absorption
Solvic 374 MB	1734 cm^{-1}	23,3 %	-	-
	1559 cm^{-1}	61,7 %	1559 cm^{-1}	0,8 %
Solvic 266 SF	1750 cm^{-1}	20,1 %	-	-
	1603 cm^{-1}	3,2 %	-	-
Vestolit B 7021	1741 cm^{-1}	15,6 %	-	-
	1601 cm^{-1}	11,0 %	-	-
	1045 cm^{-1}	2,4 %	1045 cm^{-1}	0,7 %
	1012 cm^{-1}	3,7 %	1012 cm^{-1}	0,8 %
Vestolit E 7031	1734 cm^{-1}	10,4 %	-	-
	1565 cm^{-1}	86,9 %	1565 cm^{-1}	1,9 %
Vestolit P 1330 K	1712 cm^{-1}	25,0 %	-	-
	1646 cm^{-1}	77,7 %	1646 cm^{-1}	3,2 %
	780 cm^{-1}	22,2 %	780 cm^{-1}	1,4 %
Vinnol E 70 CQ	1735 cm^{-1}	49,7 %	-	-
	1559 cm^{-1}	92,3 %	1559 cm^{-1}	3,7 %
Vinnol P 70	1713 cm^{-1}	27,1 %	-	-
	1604 cm^{-1}	10,5 %	-	-

Diese Banden stammen nicht vom Grundmaterial PVC selbst. Es sind vielmehr Absorptionen, die durch im PVC verbliebene Reste des Produktionsprozesses hervorgerufen werden. Dies sind Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, die während der Polymerisation zugesetzt werden. Da diese nicht vollständig aus dem fertigen PVC-Pulver entfernt werden können, entstehen im IR-Spektrum Absorptionen, die von der Art des Hilfsstoffes abhängen. Diese ermöglichen es erst, unterschiedlich hergestellte PVC-Sorten zu identifizieren. Bei der Diamant-ATR-Technik wurde bei Solvic 266 SF und Vinnol P 70 (beide Suspensionspolimerisate) keine charakteristische Bande, sondern nur ein allgemeiner Bandenintensitätsunterschied sowie bei größeren Wellenzahlen eine Basislinienverschiebung gefunden. Erst mit der diffusen Reflexion können auch hier charakteristische Absorptionsbanden im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1710 cm^{-1} beobachtet werden.

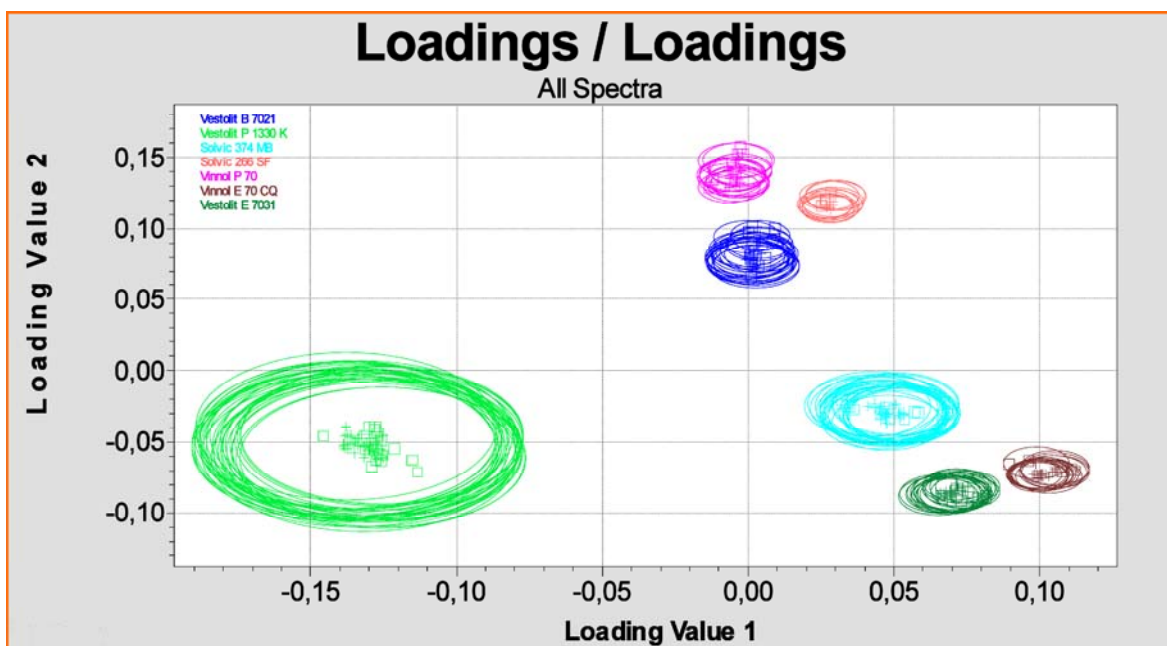


Abbildung 5.19: Ergebnis der Clusteranalyse der MIR-Diffuse-Reflexions-Spektren unterschiedlicher PVC-Sorten ($Q_{clu} = 0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse in einem Koordinatensystem aus den ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering). Als Datenvorbehandlung wurden gewählt: MSC-Full (Multiplicative Scatter Corection Full) und 9-Punkte-Glättung nach Savitzky-Golay. In die Clusteranalyse gingen folgende Wellenlängenbereiche ein: $750 - 825 \text{ cm}^{-1}$, $950 - 1060 \text{ cm}^{-1}$, $1170 - 1220 \text{ cm}^{-1}$ und $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Diese Spektralbereiche entsprechen zum Teil den vorher genannten spezifischen Absorptionsbereichen der einzelnen PVC-Sorten.

Die chemometrische Auswertung erzielt eine eindeutige Diskriminierung. Dank der größeren Bandenintensität ist die Unterscheidbarkeit zwischen den verschiedenen PVC-Sorten wesentlich besser als bei den Messungen mit Diamant-ATR-Technik. Dies zeigt sich auch daran, dass der Q_{clu} -Wert, der die Güte der Kalibration beschreibt, von 0,88 (Diamant-ATR-Technik) auf 0,94 ansteigt.

5.1.1.3 Schlussfolgerung aus dem Vergleich von Nahem und Mittlerem Infrarot

Als Schlussfolgerung kann gesagt werden, dass sich alle PVC-Sorten sowohl im Mittleren wie auch im Nahen Infrarot eindeutig voneinander unterscheiden lassen. Unter-
 schiede-

de im Nahen Infrarot ($Q_{clu} = 0,84$) dürften hauptsächlich auf Korgrößeunterschieden beruhen. Dagegen lassen sich im Mittleren Infrarot, sowohl mit der Diamant-ATR-Technik ($Q_{clu} = 0,88$) wie auch mit der Diffuse-Reflexions-Technik ($Q_{clu} = 0,94$), spezifische Absorptionsbereiche ausmachen, in denen sich die verschiedenen PVC-Sorten unterscheiden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher auf Grund dieser Voruntersuchungen die Entscheidung getroffen, als Spektralbereich für die Entwicklung einer Methode zur Identitätskontrolle von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten das Mittlere Infrarot zu verwenden. Die Methodenentwicklung wurde dabei allerdings nicht mit NIRCAL (Cluster-Analyse bzw. Distanzberechnung im Faktorraum), sondern mit dem Programm QUIRA durchgeführt, da nur letzteres eine direkte Spektrenaufnahme mit dem verwendeten Spektrometer (Spectrum-One, Firma Perkin-Elmer) erlaubt. QUIRA verwendet dabei die Perkin-Elmer Routine „Compare“, welche die Ähnlichkeit zwischen Spektren mit Hilfe von Korrelationskoeffizienten berechnet. Dies hat verschiedene Vorteile. Ein Vorteil besteht darin, dass der Korrelationskoeffizient invariant gegenüber Intensitätsunterschieden und Basislinienverschiebungen ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Statistik bzw. Chemometrie der Kalibration gut verständlich und übersichtlich ist und dass Veränderungen oder Ergänzungen der Kalibrationsmodelle einfach und ohne großen Rechenaufwand möglich sind.

Alle in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Methodenentwicklungen wurden mit diesem Verfahren durchgeführt.

5.1.2 Identitätskontrolle von unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten mit Hilfe der Diffuse-Reflexions-Technik

5.1.2.1 Anlegen von Bibliotheksspektren

Bei einer Identitätskontrolle wird das Spektrum einer Probe mit einem zugehörigen Referenzspektrum verglichen und durch Berechnung des Korrelationskoeffizienten auf Übereinstimmung geprüft. Die Sammlung der Referenzspektren befindet sich in einer entsprechend angelegten Spektrenbibliothek. Daher werden die Referenzspektren dieser Arbeit auch als Bibliotheksspektren bezeichnet. Zunächst wurden Bibliotheksspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten angelegt. Dazu wurden aus jeweils 3 Einzelmessungen der Chargen jeder Sorte aus der Tabelle 5.1 ein Mittelwertspektrum für die entsprechende Sorte errechnet. Nachfolgend sind alle Mittelwertspektren abgebildet.

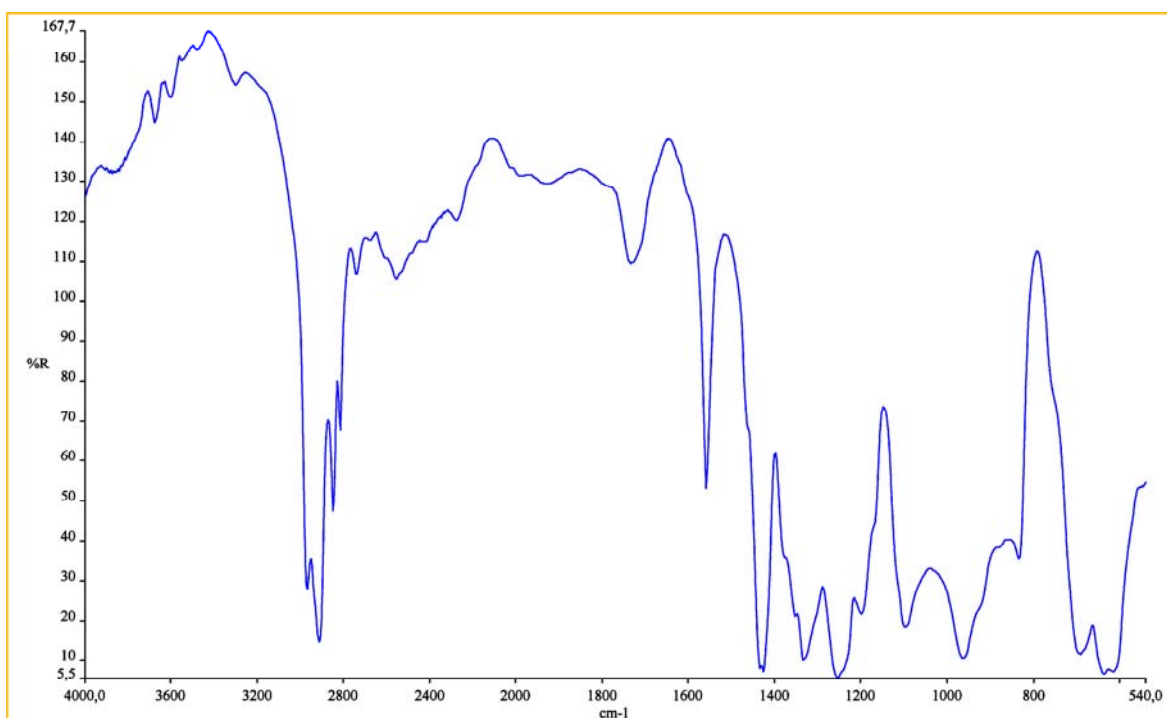


Abbildung 5.20: Mittelwertspektrum von Solvic 374 MB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 15 Chargen (45 Einzelspektren)

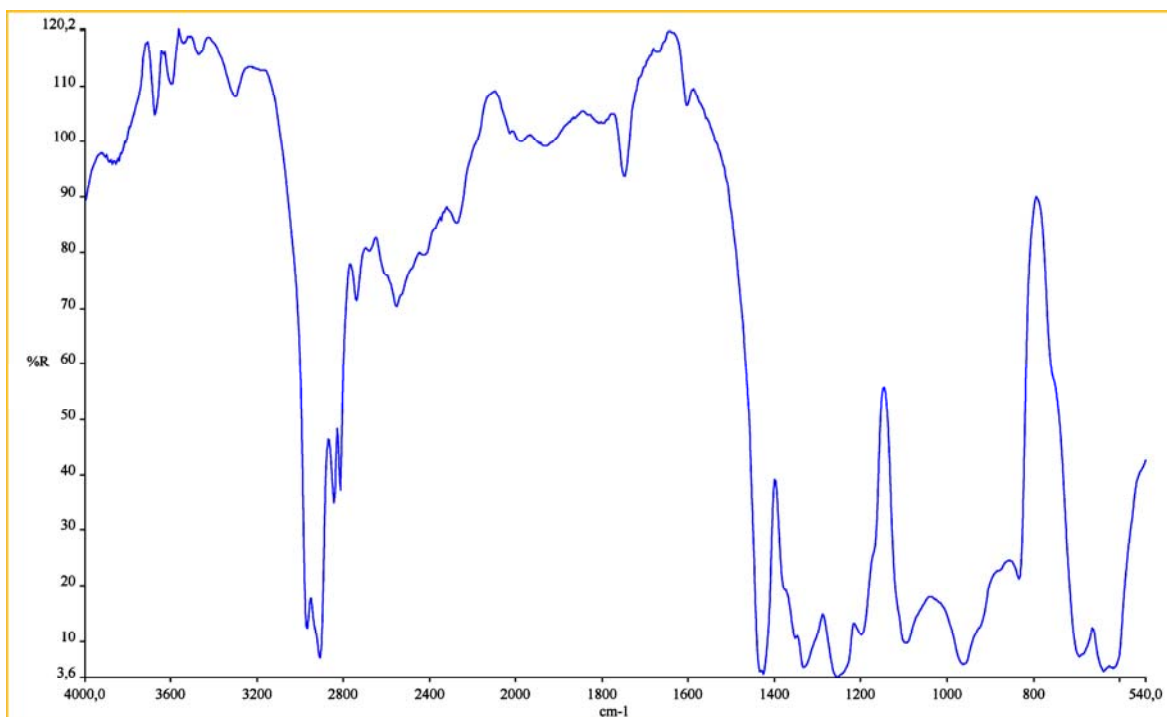


Abbildung 5.21: Mittelwertspektrum von Solvic 266 SF aus jeweils 3 Einzelmessungen von 6 Chargen (18 Einzelspektren)

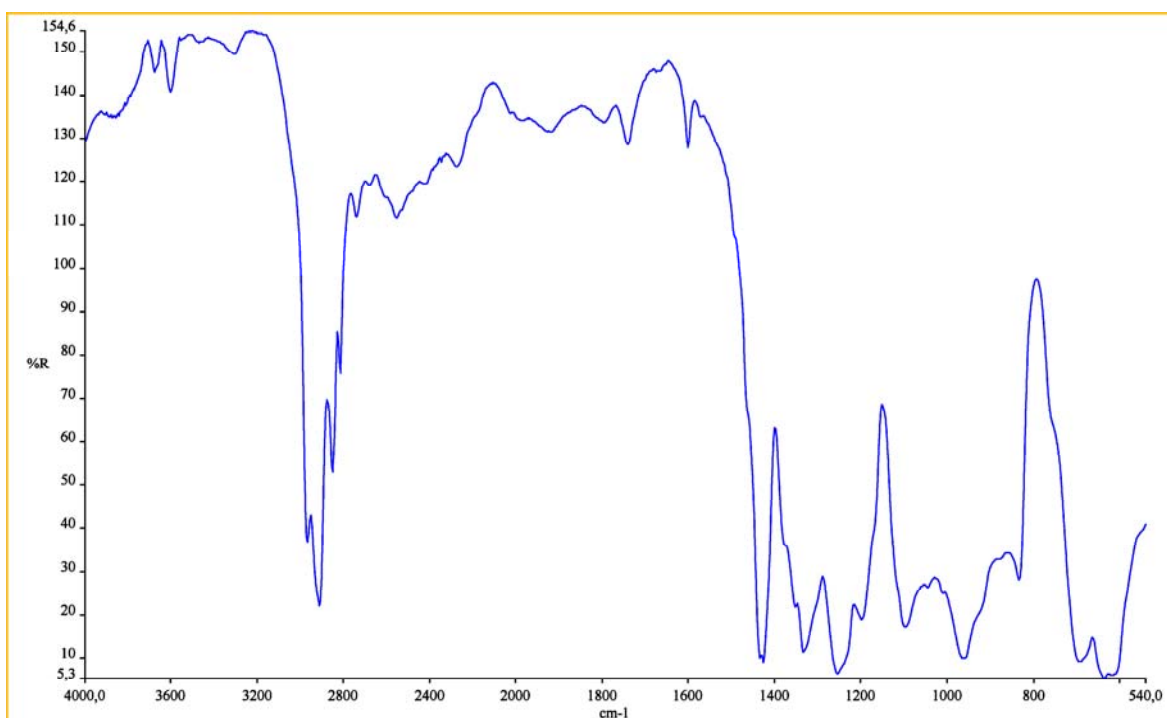


Abbildung 5.22: Mittelwertspektrum von Vestolit B 7021 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 13 Chargen (39 Einzelspektren)

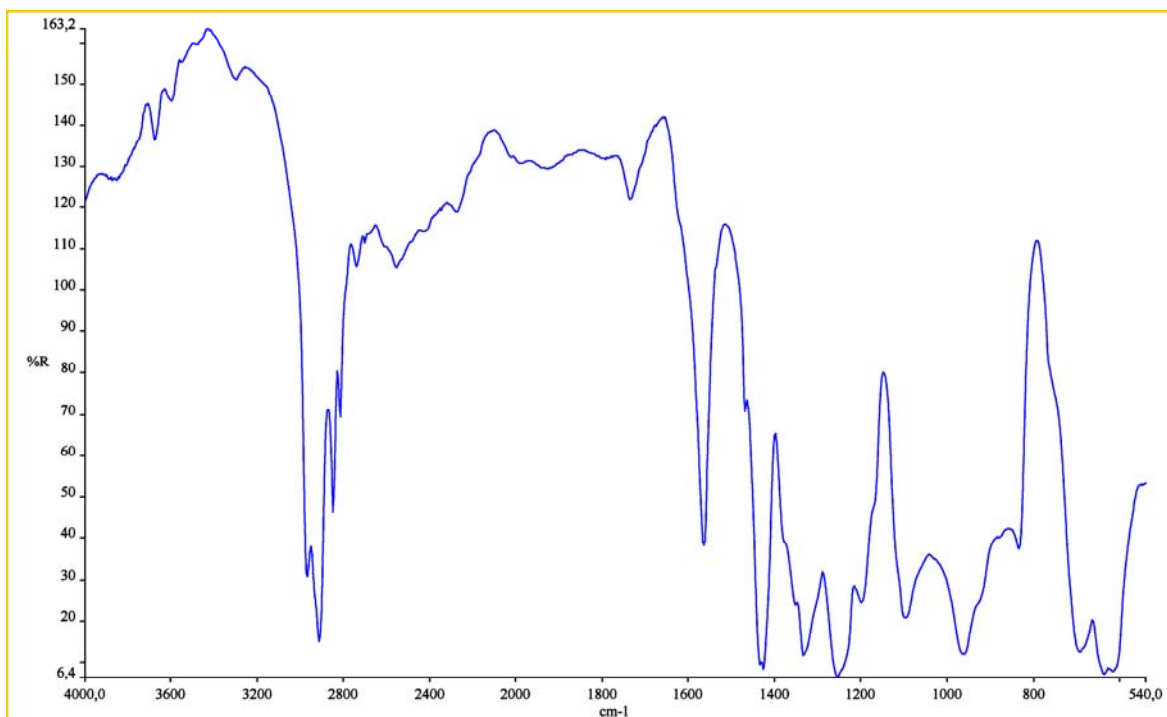


Abbildung 5.23: Mittelwertspektrum von Vestolit E 7031 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 10 Chargen (30 Einzelspektren)

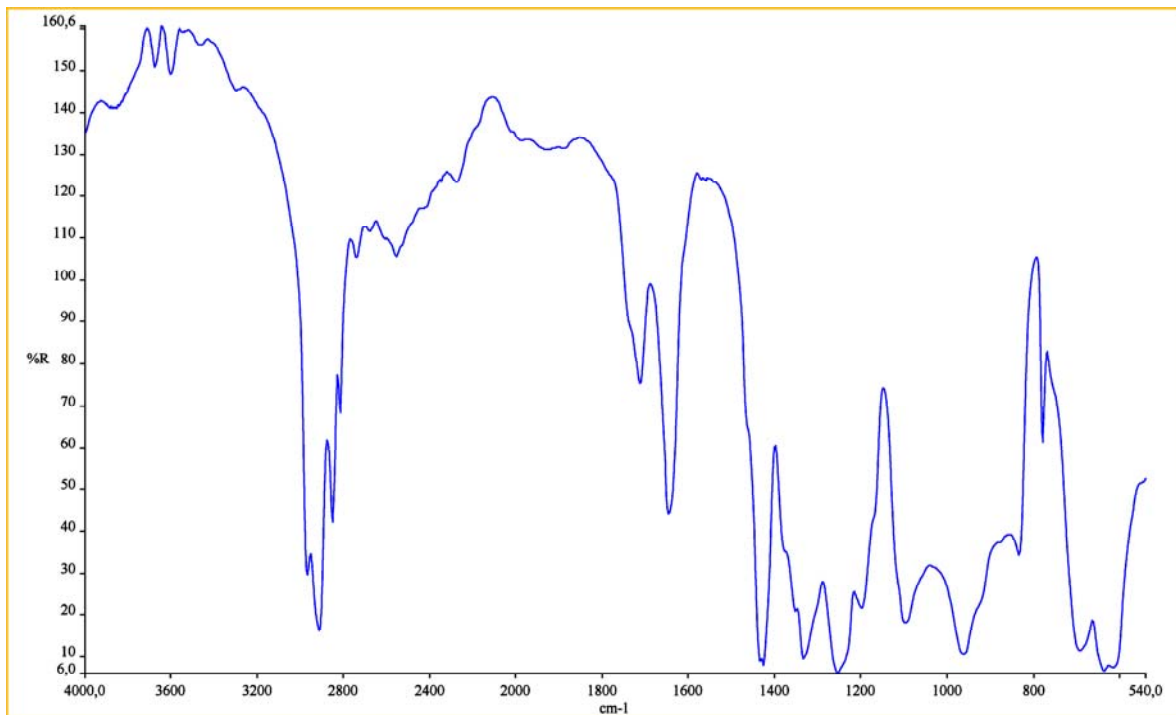


Abbildung 5.24: Mittelwertspektrum von Vestolit P 1330 K aus jeweils 3 Einzelmessungen von 19 Chargen (57 Einzelspektren)

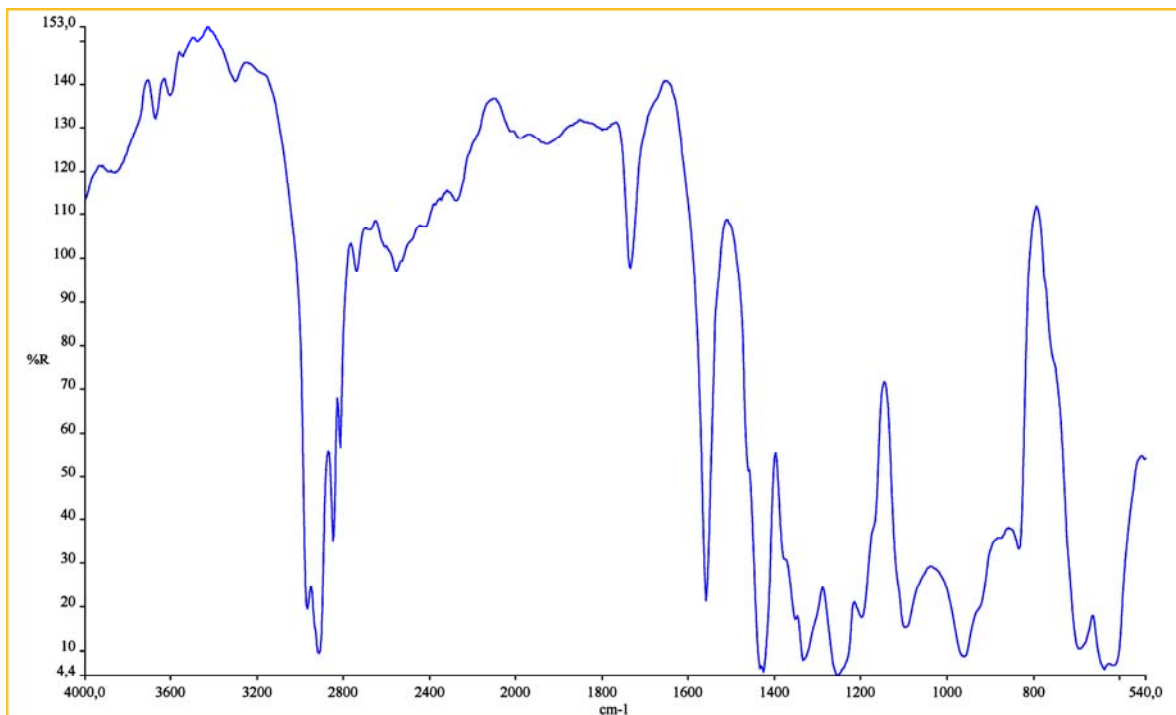


Abbildung 5.25: Mittelwertspektrum von Vinnol E 70 CQ aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)

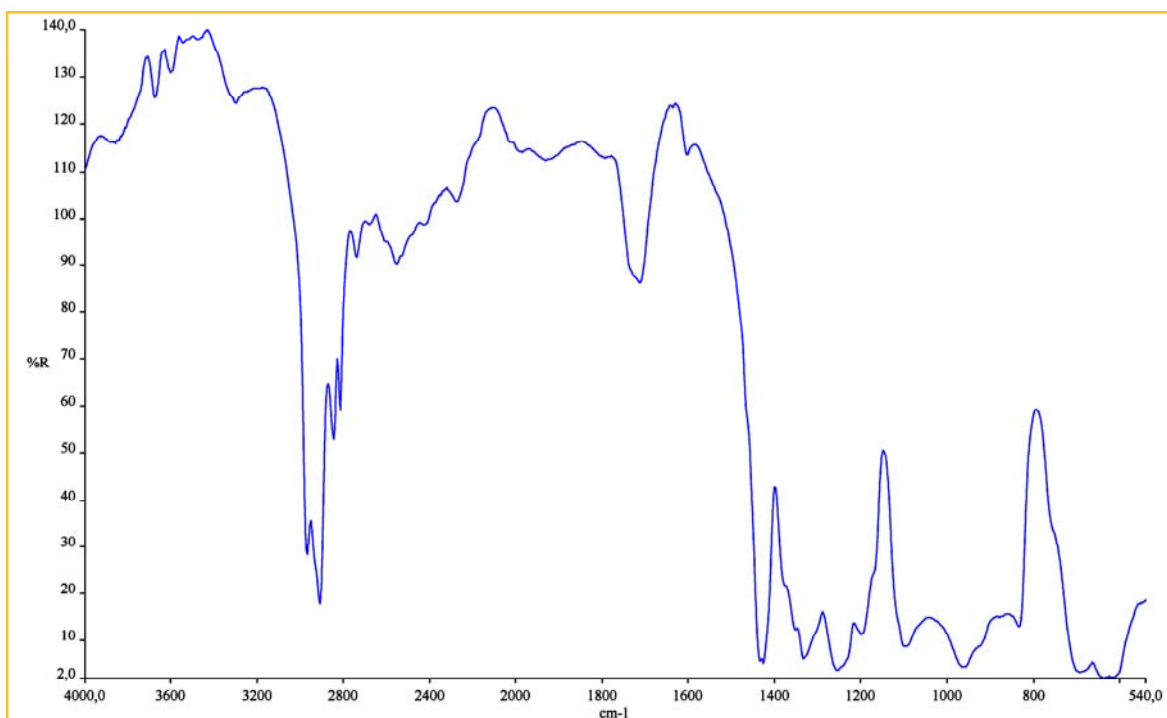


Abbildung 5.26: Mittelwertspektrum von Vinnol P 70 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)

Bei einer Identitätskontrolle muss festgestellt werden, ob der zwischen dem Probenspektrum und Bibliotheksspektrum berechnete Korrelationskoeffizient mit der Annahme einer Übereinstimmung vereinbar ist. In diesem Fall werden die Unterschiede zwischen Bibliotheksspektrum und Probenspektrum als (immer auftretende) zufällige Messschwankung interpretiert. Wird allerdings eine untere Grenze für den Korrelationskoeffizienten unterschritten, so muss von einem systematischen Unterschied zwischen Probe und Referenz ausgegangen werden, die zur Aussage der Nichtübereinstimmung führt. Die Festlegung entsprechender Grenzwerte erfolgt auf statistischem Wege.

Es wurden daher alle aufgenommenen Einzelspektren einer PVC-Sorte mit allen sorteneigenen und sortenfremden Bibliotheksspektren verglichen und die jeweiligen Korrelationskoeffizienten in Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} berechnet. In Tabelle 5.4 sind jeweils der größte, der kleinste, der mittlere Korrelationskoeffizient und die untere Vertrauensgrenze aufgelistet. Die blau markierten Korrelationskoeffizienten beziehen sich auf den Vergleich mit sorteneigenen Bibliotheksspektren. Der rot markierte Korrelationskoeffizient stellt den kleinsten Korrelationskoeffizient dar. Die untere Vertrauensgrenze G_{min} wurde als einseitiges Vertrauensintervall ($\alpha = 0,005$) berechnet: $G_{min} = K_{MW} - t \cdot s$. Tabelle 5.3 zeigt die entsprechende t-Werte.

Tabelle 5.3: t-Verteilungswerte der unterschiedlichen PVC-Sorten

PVC-Sorte	Spektranzahl	Freiheitsgrad	t - Wert
Vestolit B 7021	39	38	2,712
Vestolit P 1330 K	57	56	2,667
Vestolit E 7031	30	29	2,756
Solvic 374 MB	45	44	2,692
Solvic 266 SF	18	17	2,898
Vinnol E 70 CQ	24	23	2,807
Vinnol P 70	24	23	2,807

Die Verwendeten Abkürzungen der Tabelle 5.4 sind im Folgenden erläutert:

Som	- Solvic 374 MB;
Sos	- Solvic 266 SF;
Veb	- Vestolit B 7021;
Vee	- Vestolit E 7031;
Vep	- Vestolit P 1330 K;
Vie	- Vinnol E 70 CQ;
Vip	- Vinnol P 70;
K_{max}	- maximaler Korrelationskoeffizient;
K_{min}	- minimaler Korrelationskoeffizient;
K_{MW}	- mittelwert Korrelationskoeffizient;
G_{min}	- untere Vertrauensgrenze.

Tabelle 5.4: Maximale, minimale und mittlere Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen einzelner PVC-Sorten bezüglich aller Mittelwertspektren (Bibliotheksspektren) über den Wellenzahlbereich von 4000 - 540 cm^{-1} , ermittelt mit Hilfe der diffusen Reflexion

		Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
Som	K_{max}	0,99990	0,82579	0,90246	0,94469	0,78721	0,98051	0,86283
	K_{min}	0,99479	0,75753	0,85943	0,93254	0,72843	0,95277	0,80535
	K_{MW}	0,99900	0,80032	0,88746	0,93823	0,76300	0,96245	0,84275
	G_{min}	0,99554	0,75986	0,86256	0,93140	0,72345	0,94582	0,80811
Sos	K_{max}	0,83378	0,99981	0,94840	0,78591	0,76308	0,70843	0,95134
	K_{min}	0,78936	0,99910	0,94546	0,73178	0,68354	0,63975	0,93973
	K_{MW}	0,80326	0,99962	0,94699	0,75009	0,72681	0,66081	0,94534
	G_{min}	0,76360	0,99906	0,94458	0,70136	0,66571	0,59998	0,93649
Veb	K_{max}	0,90824	0,95110	0,99991	0,88113	0,88480	0,83872	0,96606
	K_{min}	0,83950	0,93554	0,99856	0,79647	0,80447	0,72570	0,95164
	K_{MW}	0,88585	0,94631	0,99955	0,85282	0,85891	0,80126	0,96054
	G_{min}	0,84950	0,93723	0,99858	0,80738	0,81536	0,73937	0,95348
Vee	K_{max}	0,94807	0,76400	0,86341	0,99987	0,73878	0,95511	0,80407
	K_{min}	0,92394	0,71807	0,84145	0,99770	0,67427	0,91850	0,76223
	K_{MW}	0,93769	0,74458	0,85381	0,99888	0,70891	0,93837	0,78504
	G_{min}	0,91682	0,71000	0,83670	0,99656	0,65736	0,90641	0,75383
Vep	K_{max}	0,78722	0,75448	0,88004	0,74021	0,99921	0,68864	0,81370
	K_{min}	0,69841	0,66663	0,82189	0,63984	0,97278	0,56824	0,75831
	K_{MW}	0,75971	0,72280	0,85717	0,70801	0,99477	0,65110	0,79531
	G_{min}	0,71855	0,67836	0,82608	0,66243	0,97800	0,59807	0,76269
Vie	K_{max}	0,96788	0,66576	0,80828	0,94433	0,66825	0,99741	0,72351
	K_{min}	0,95293	0,63716	0,79408	0,92870	0,63238	0,99323	0,71127
	K_{MW}	0,95964	0,65232	0,80139	0,93596	0,65147	0,99591	0,71773
	G_{min}	0,94389	0,63137	0,79067	0,92029	0,61800	0,99139	0,70679
Vip	K_{max}	0,86397	0,95597	0,96550	0,81477	0,82032	0,75288	0,99948
	K_{min}	0,80548	0,92403	0,95237	0,74134	0,75729	0,67125	0,99640
	K_{MW}	0,84169	0,94375	0,96050	0,78646	0,79722	0,71975	0,99873
	G_{min}	0,79407	0,91837	0,95083	0,72507	0,74129	0,64848	0,99650

5.1.2.2 Grenzwert für die Identifizierung als PVC

Laut Tabelle 5.4 beträgt der kleinste Korrelationskoeffizient $\mathbf{K} = \mathbf{0,56824}$, so dass sich daraus ein unterer Grenzwert (G_{PVC}) von $\mathbf{0,56}$ für die Identifizierung als PVC-Grundmaterial mit Hilfe der Diffuse-Reflexions-Technik ergibt.

Wird also bei einer Identitätskontrolle ein Korrelationskoeffizient von 0,56 unterschritten, so muss davon ausgegangen werden, dass es sich generell nicht um das Material PVC handelt.

5.1.2.3 Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen PVC-Sorten

Während im obigen Schritt nur überprüft wird, ob es sich überhaupt um das Grundmaterial PVC handelt, geht es im nächsten Schritt nun darum, ob eine bestimmte Probe tatsächlich der ihr zugeordneten Sorte angehört, oder ob möglicherweise eine Verwechslung oder Fehlcharge vorliegt. Für diese Aufgabenstellung war es zuerst notwendig, die Unterschiede der Spektren der verschiedenen PVC-Sorten herauszuarbeiten, um somit einen geeigneten charakteristischen Wellenzahlbereich für die Diskriminierung zwischen den einzelnen Sorten zu ermitteln. Die Überlegungen hierzu wurde bereits im Unterabschnitt 5.1.1.2 durchgeführt, woraus sich ergibt, dass die Spektren im Bereich von 1450 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} die größten Unterschiede aufweisen.

Um die Unterscheidbarkeit zwischen einzelnen PVC-Sorten beurteilen zu können, werden folgende Grenzwerte für die Korrelationskoeffizienten definiert:

- Unterer Grenzwert für sorteneigene Korrelationskoeffizienten:

$$G_u^e = K_{MW}^e - t^e \cdot s^e \quad (5.1)$$

- Oberer Grenzwert für sortenfremde Korrelationskoeffizienten:

$$G_o^{e \rightarrow f} = K_{MW}^{e \rightarrow f} + t^e \cdot s^{e \rightarrow f} \quad (5.2)$$

- Oberer Grenzwert für sortenfremde inverse Korrelationskoeffizienten:

$$G_o^{f \rightarrow e} = K_{MW}^{f \rightarrow e} + t^f \cdot s^{f \rightarrow e} \quad (5.3)$$

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

G_u^e	- untere sorteneigene Vertrauensgrenze des Korrelationskoeffizientes für die Bejahung der Zugehörigkeit des gemessenen Spektrums zu der angenommenen PVC-Sorte;
$G_o^{e \rightarrow f}$	- obere sortenfremde Vertrauensgrenze des Korrelationskoeffizientes für die Verneinung der Zugehörigkeit des gemessenen Spektrums zu einer andersartigen PVC-Sorte, bezogen auf den sortenfremden Korrelationskoeffizient-Mittelwert;
$G_o^{f \rightarrow e}$	- obere inverse sortenfremde Vertrauensgrenze des Korrelationskoeffizientes für die Verneinung der Zugehörigkeit des gemessenen Spektrums zu einer andersartigen PVC-Sorte, bezogen auf den inversen sorteneigenen Korrelationskoeffizient-Mittelwert;
K_{MW}^e	- sorteneigener Korrelationskoeffizient-Mittelwert, d.h. Mittelwert der Korrelationskoeffizienten bei Vergleich der Einzelspektren einer bestimmten PVC-Sorte mit dem Mittelwertspektrum derselben PVC-Sorte;
s^e	- zugehörige sorteneigene Standardabweichung;
$K_{MW}^{e \rightarrow f}$	- sortenfremder Korrelationskoeffizient-Mittelwert, d.h. Mittelwert der Korrelationskoeffizienten bei Vergleich der Einzelspektren einer bestimmten PVC-Sorte mit dem Mittelwertspektrum einer fremden PVC-Sorte;
$s^{e \rightarrow f}$	- zugehörige sortenfremde Standardabweichung;
$K_{MW}^{f \rightarrow e}$	- inverser sortenfremder Korrelationskoeffizient-Mittelwert, d.h. Mittelwert der Korrelationskoeffizienten bei Vergleich des Mittelwertspektrums einer bestimmten PVC-Sorte mit den Einzelspektren einer fremden PVC-Sorte;
$s^{f \rightarrow e}$	- zugehörige inverse sortenfremde Standardabweichung;
t^e, t^f	- entsprechende t-Wert der Student-Verteilung (s. Tabelle 5.3).

Abbildung 5.27 zeigt eine graphische Darstellung der Grenzwerten am Beispiel eines

ähnlichen Produkts und eines Fremdprodukts, mit dem, allerdings in diesem Fall, keine Verwechslung zu erwarten ist.

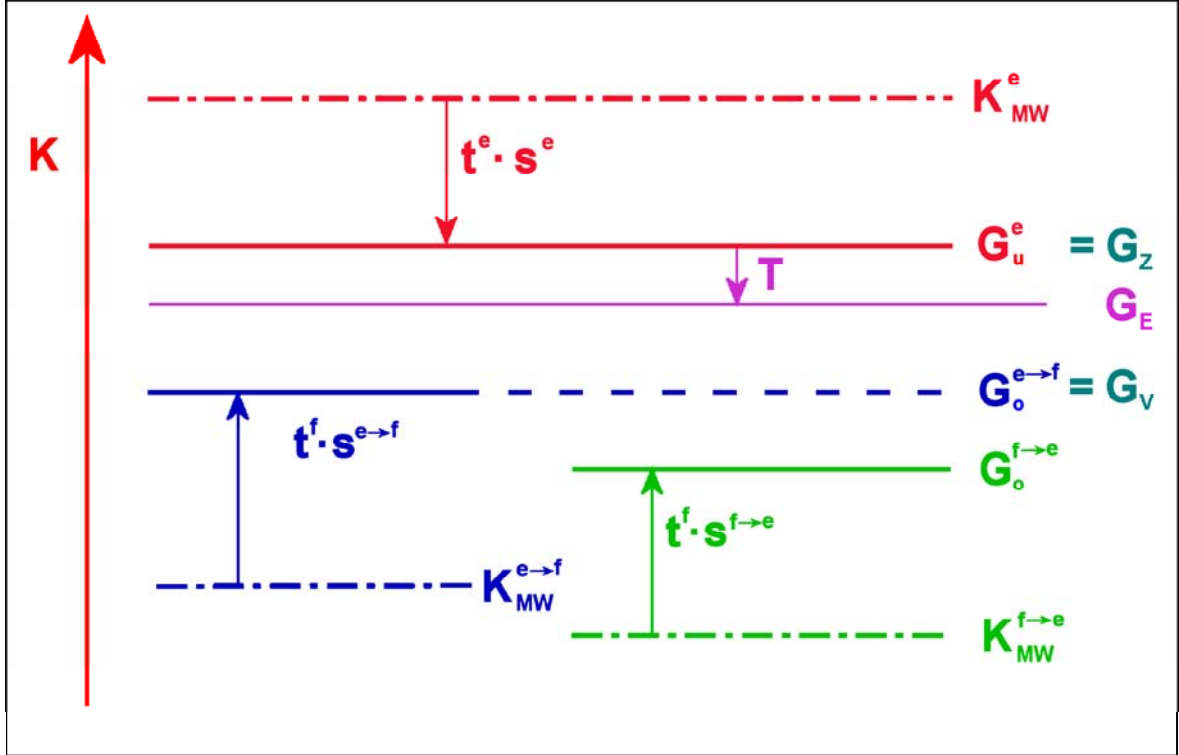


Abbildung 5.27: Graphische Darstellung der Grenzwerte

G_u^e (Gleichung 5.1) entspricht dem Grenzwert des Korrelationskoeffizienten, der, falls er nicht unterschritten wird, für die Identität einer zu einer bestimmten PVC-Sorte gehörigen Probe mit dieser Sorte spricht. Dieser Wert wird daher als Zugehörigkeitsgrenze G_Z bezeichnet. Allerdings ist diese Bedingung für eine eindeutige Identifizierung noch nicht hinreichend, denn es könnte dennoch eine Verwechslung mit einer fremden PVC-Sorte vorliegen. Eine solche Verwechslung kann nur ausgeschlossen werden, wenn die Zugehörigkeitsgrenze G_Z größer ist, als der größte Korrelationskoeffizient, der beim Vergleich der erwarteten PVC-Sorte mit allen in Frage kommenden Fremdsorten auftreten kann. Dieser größte Korrelationskoeffizient entspricht entweder dem oberen Grenzwert für den entsprechenden sortenfremden $G_o^{e→f}$ oder inversen sortenfremden $G_o^{f→e}$ Korrelationskoeffizienten, je nachdem welche dieser beiden Werte größer ist. Dieser Grenzwert wird als Verwechslungsgrenze G_V bezeichnet und es gilt demnach:

$$G_V = \max(G_o^{e→f} \cap G_o^{f→e}) \quad (5.4)$$

Eine Verwechslung kann nur ausgeschlossen werden, wenn:

$$G_V < G_Z \quad (5.5)$$

Wünschenswert im Sinne einer optimalen Unterscheidbarkeit zwischen den einzelnen Sorten ist ein deutlicher Abstand zwischen G_Z und G_V .

Soll eine möglichst (z.B. auf Verunreinigung) empfindliche Identitätskontrolle erreicht werden, so kann der eigentliche Entscheidungsgrenzwert G_E , auch Grenzkorrelationskoeffizient genannt, unterhalb dessen die Identität verneint wird, mit der Zugehörigkeitsgrenze gleichgesetzt werden. Will man jedoch eine gewisse Robustheit gegenüber unerwarteten Störungen (z.B. durch geringe Änderungen der Messanordnung, etc.) erreichen, so ist es empfehlenswert einen gewissen Toleranzabschlag T vorzunehmen (S. Abbildung 5.27) und die Entscheidungsgrenze G_E etwas tiefer zu legen, d.h.:

$$G_E = G_Z - T \quad (5.6)$$

Hierbei ist natürlich darauf zu achten, dass die Entscheidungsgrenze G_E nicht unter die Verwechslungsgrenze G_V zu liegen kommt. Für die Fälle, wo ein Sortenpaar auftritt, bei denen G_Z und G_V eng benachbart sind, d.h. $G_Z - G_V < 0,02$ ist, wird die Entscheidungsgrenze G_E in die Mitte zwischen diese beiden Werte gelegt, so dass gilt:

$$T = \frac{1}{2} \cdot (G_Z - G_V) \quad (5.7)$$

Beziehungsweise:

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (G_Z + G_V) \quad (5.8)$$

Besteht ein größerer Abstand zwischen G_Z und G_V , so wird ein Toleranzabschlag von $T = 0,01$ vorgenommen.

Mit den so erhaltenen Grenzwerten lässt sich mit den für Hypothesentests üblichen Rechenverfahren [66] die Aussagekraft („Power“) der Identitätskontrolle berechnen. Dies wird in Abbildung 5.28 veranschaulicht.

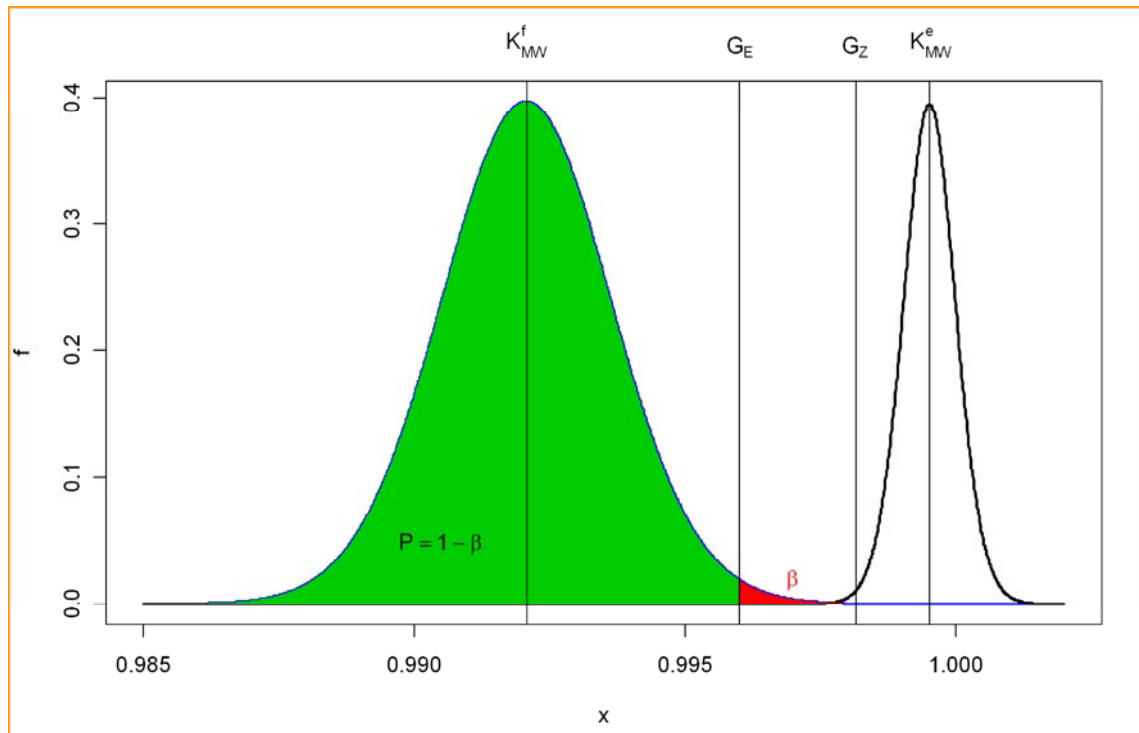


Abbildung 5.28: Graphische Erklärung des Power-Wertes

Rechts in dieser Abbildung ist die Kurve für die Verteilung der sorteneigenen Korrelationskoeffizienten um den entsprechenden Mittelwert dargestellt. Links sieht man die Verteilungskurve für die sortenfremden Korrelationskoeffizienten eines potentiellen Verwechslungspartners. G_E ist die Entscheidungsgrenze, unterhalb derer eine Verwechslung festgestellt wird. Dann ist β (rote Fläche) die Wahrscheinlichkeit, dass man eine Verwechslung nicht erkennt. Komplementär hierzu ist die Wahrscheinlichkeit $Power = 1 - \beta$ (grüne Fläche), dass eine festgestellte Verwechslung tatsächlich zutrifft.

In den nachfolgenden Tabellen sind die mit dem Programm QUIRA nach Gleichung 2.13 errechneten maximalen und minimalen Korrelationskoeffizienten, die mittleren Korrelationskoeffizienten, die mittleren Standardabweichungen sowie die nach Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 ermittelten Vertrauensgrenzen aufgelistet.

Vinnol E 70 CQ (Vie)

In Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 sind für Vinnol E 70 CQ neben dem unteren Grenzwert für den sorteneigenen Korrelationskoeffizient (Zugehörigkeitsgrenze G_Z), für jede fremde PVC-Sorte der obere Grenzwert für den sortenfremden ($G_o^{e \rightarrow f}$) bzw. inversen sortenfremden ($G_o^{f \rightarrow e}$) Korrelationskoeffizient angegeben.

Tabelle 5.5: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,96961	0,20872	0,35805	0,84156	0,12561	0,99374	0,31239
K_{min}	0,94751	0,19185	0,32664	0,81138	0,07824	0,98266	0,24984
K_{MW}	0,95699	0,20248	0,34559	0,82359	0,10733	0,98996	0,28906
s	0,00892	0,00475	0,01248	0,01212	0,01488	0,00425	0,02736
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,98203	0,21582	0,38063	0,85761	0,14909		0,36586
G_Z						0,97803	

Tabelle 5.6: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Vinnol E 70 CQ mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,97495	0,23656	0,39223	0,87592	0,15421	0,99374	0,31442
K_{min}	0,94773	0,19263	0,28753	0,77485	0,06163	0,98266	0,25598
K_{MW}	0,96236	0,20993	0,34349	0,82793	0,10707	0,98996	0,28999
s	0,00643	0,01192	0,02365	0,03466	0,01735	0,00425	0,01851
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,97966	0,24449	0,40764	0,92345	0,15334		0,34193
G_Z						0,97803	
G_V	0,98203						

Der Größere der beiden Werte $G_o^{e \rightarrow f}$ und $G_o^{f \rightarrow e}$ entspricht der Verwechslungsgrenze G_V , die ebenfalls in Tabelle 5.6 angegeben ist.

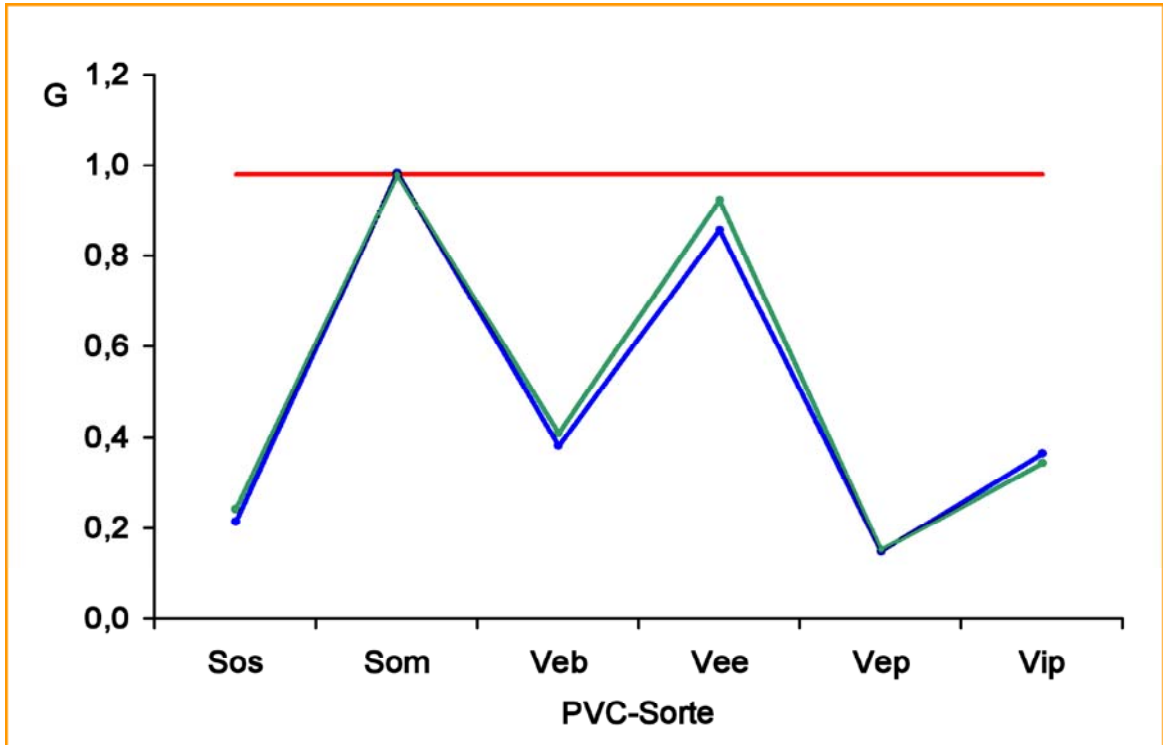


Abbildung 5.29: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ im Wellenzahlbereich $1800 - 1450 \text{ cm}^{-1}$

Abbildung 5.29 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes. Die obere rote Linie entspricht der Zugehörigkeitsgrenze $G_Z = G_u^e$, das aus einem Vergleich der Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit dem eigenen Mittelwertspektrum resultiert. Die untere blaue Linie bezieht sich auf die $G_o^{e \rightarrow f}$ -Werte aus dem Vergleich der Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren aller anderen PVC-Sorten, und die untere grüne Linie entspricht den $G_o^{f \rightarrow e}$ -Werten aus dem Vergleich des Mittelwertspektrums von Vinnol E 70 CQ mit den Einzelspektren aller anderen PVC-Sorten.

In der Abbildung 5.29 ist ersichtlich, dass das Paar Vinnol E 70 CQ und Solvic 374 MB problematisch ist. Hier liegt nämlich die Verwechslungsgrenze von 0,98203 über dem unteren Grenzwert für den sorteneigenen Korrelationskoeffizienten von 0,97803. Es ist daher nötig, für die Diskriminierung zwischen Vinnol E 70 CQ und Solvic 374 MB einen anderen, besser geeigneten Wellenzahlbereich zu finden. Der Wellenzahlbereich wurde daher auf 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} erweitert (s. Abbildung 5.30).

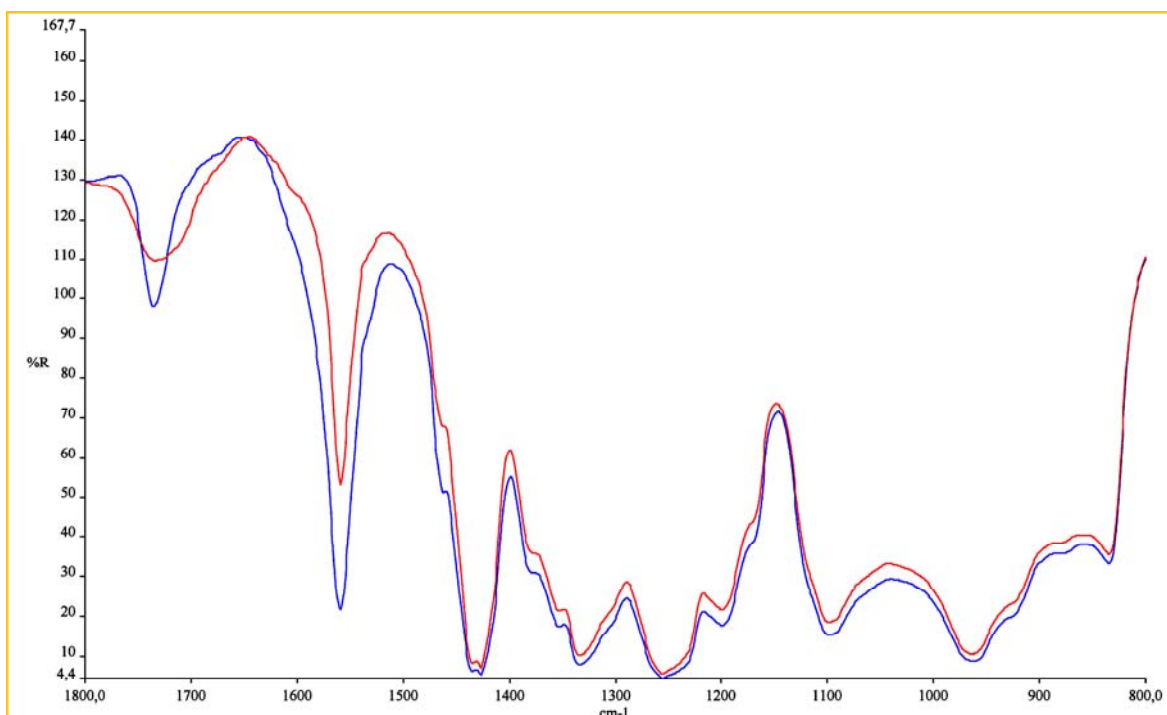


Abbildung 5.30: Überlappende Mittelwertspektren von Vinnol E 70 CQ (blau) und Solvic 374 MB (rot) im Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}

Auch über diesen Wellenzahlbereich wurden wieder die maximalen und minimalen Korrelationskoeffizienten, sowie die Vertrauensgrenzen mit QUIRA errechnet und in den Tabellen 5.7 und 5.8 aufgelistet.

Tabelle 5.7: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}

	Sos	Som	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,49406	0,95276	0,64648	0,90663	0,46982	0,99584	0,53906
K_{min}	0,46539	0,93196	0,62958	0,88227	0,41674	0,98886	0,50121
K_{MW}	0,47979	0,94103	0,63885	0,89330	0,44468	0,99332	0,52512
s	0,00753	0,00760	0,00448	0,00865	0,01620	0,00277	0,01111
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,50093	0,96235	0,65143	0,91759	0,49016		0,55631
G_Z						0,98701	

Für das Paar Vinnol E 70 CQ und Solvic 374 MB liegt die Verwechslungsgrenze von 0,96902 jetzt unterhalb der Zugehörigkeitsgrenze (s. Abbildung 5.31), so dass eine Verwechslung nicht mehr befürchtet werden muss.

Tabelle 5.8: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Vinnol E 70 CQ mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}

	Sos	Som	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,23656	0,97081	0,39223	0,87592	0,15421	0,99584	0,31442
K_{min}	0,19263	0,93037	0,28753	0,77485	0,06163	0,98886	0,25598
K_{MW}	0,20993	0,94526	0,34349	0,82793	0,10707	0,99332	0,28999
s	0,01192	0,00883	0,02365	0,03466	0,01735	0,00277	0,01851
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,24449	0,96902	0,40764	0,92345	0,15334		0,34193
G_Z						0,98701	
G_V	0,96902						

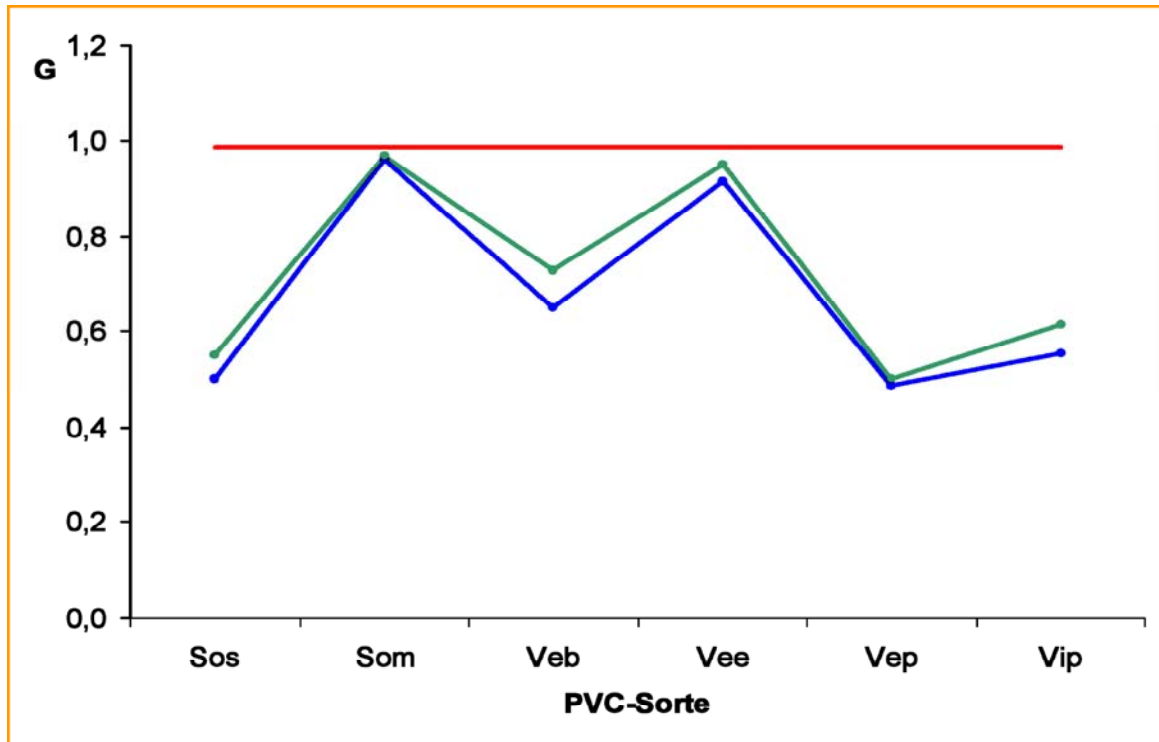


Abbildung 5.31: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ im Wellenzahlbereich $1800 - 800\text{ cm}^{-1}$

Für die Berechnung der Entscheidungsgrenze G_E für eine Diskriminierung zwischen Vinnol E 70 CQ und Solvic 374 MB wurde die Gleichung 5.8 verwendet:

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,98701 + 0,96902) = \mathbf{0,978}$$

Die Grenzkorrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ sind in der Tabelle 5.9 noch einmal angegeben. Der P -Wert ist definiert als Power-Wert bezüglich der am engsten benachbarten PVC-Sorte, also in diesem Fall Solvic 374 MB.

Tabelle 5.9: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,98701	>	0,978	>	0,96902
$P = 0,99989$				

Vinnol P 70 (Vip)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind in den Tabellen 5.10 und 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol P 70 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,42355	0,74211	0,83800	0,30362	0,40254	0,31442	0,99754
K_{min}	0,35771	0,64878	0,78550	0,23255	0,28471	0,25598	0,99103
K_{MW}	0,39031	0,69971	0,81145	0,26740	0,36225	0,28999	0,99561
s	0,02151	0,03558	0,01771	0,02422	0,03671	0,01851	0,00203
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,45068	0,79959	0,86116	0,33539	0,46528	0,34193	
G_Z							0,98990

Abbildung 5.32 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes. Bei derartig großen Abständen zwischen der Zugehörigkeits- und Verwechslungsgrenze besteht bezüglich aller Fremdsorten keine Verwechslungsgefahr, d.h. der auf 5 Stellen gerundete Power-Wert beträgt in allen Fällen 1,00000.

Tabelle 5.11: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Vinnol P 70 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,43326	0,72587	0,83845	0,28867	0,39592	0,31239	0,99754
K_{min}	0,34118	0,67446	0,76561	0,24877	0,29090	0,24984	0,99103
K_{MW}	0,39220	0,70280	0,80894	0,26441	0,36202	0,28906	0,99561
s	0,02113	0,01702	0,01455	0,01230	0,02445	0,02736	0,00203
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,44909	0,75214	0,84839	0,29830	0,42724	0,36586	
G_Z							0,98990
G_V	0,86116						

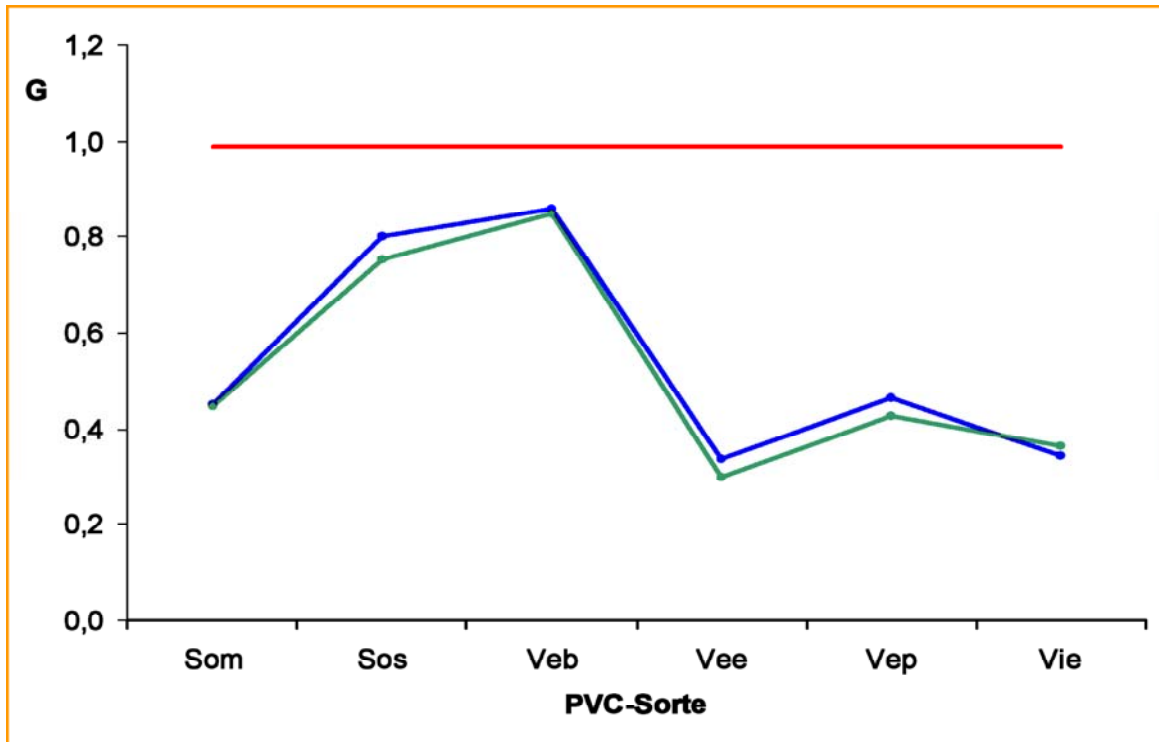


Abbildung 5.32: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol P 70

In diesem Fall sind Vinnol P 70 und Vestolit B 7021 am engsten benachbart mit einem Abstand $G_Z - G_V = 0,98990 - 0,86116 = 0,12784$.

Für die Festlegung der Entscheidungsgrenze G_E wird von der Zugehörigkeitsgrenze G_Z ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,98990 - 0,01 = \mathbf{0,980}$$

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vinnol P 70 sind in der Tabelle 5.12 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.12: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol P 70

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,98990	>	0,980	>	0,86116
$P = 1,00000$				

Vestolit P 1330 K (Vep)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Vestolit P 1330 K sind in den Tabellen 5.13 und 5.14 zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit P 1330 K mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,21201	0,23541	0,41243	0,11261	0,99829	0,15421	0,39592
K_{min}	0,12430	0,15247	0,32699	0,02308	0,90626	0,06163	0,29090
K_{MW}	0,17659	0,17870	0,36384	0,06927	0,98397	0,10707	0,36202
s	0,01916	0,01745	0,01877	0,01813	0,02197	0,01735	0,02445
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,22768	0,22524	0,41390	0,11762		0,15334	0,42724
G_Z					0,92538		

Abbildung 5.33 zeigt die graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Wie von Abbildung 5.33 zu entnehmen ist, sind die Abstände $G_Z - G_V$ bei allen Sorten sehr groß. Daher ist die Unterscheidbarkeit sehr gut. In diesem Fall sind Vestolit P 1330 K und Vinnol P 70 am engsten benachbart.

Tabelle 5.14: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Vestolit P 1330 K mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,20252	0,22327	0,40529	0,09525	0,99829	0,12561	0,40254
K_{min}	0,14946	0,12224	0,30144	0,04580	0,90626	0,07824	0,28471
K_{MW}	0,17888	0,18105	0,36424	0,06836	0,98397	0,10733	0,36225
s	0,01231	0,02953	0,02419	0,01416	0,02197	0,01488	0,03671
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,21203	0,26663	0,42985	0,10738		0,14909	0,46528
G_Z					0,92538		
G_V	0,46528						

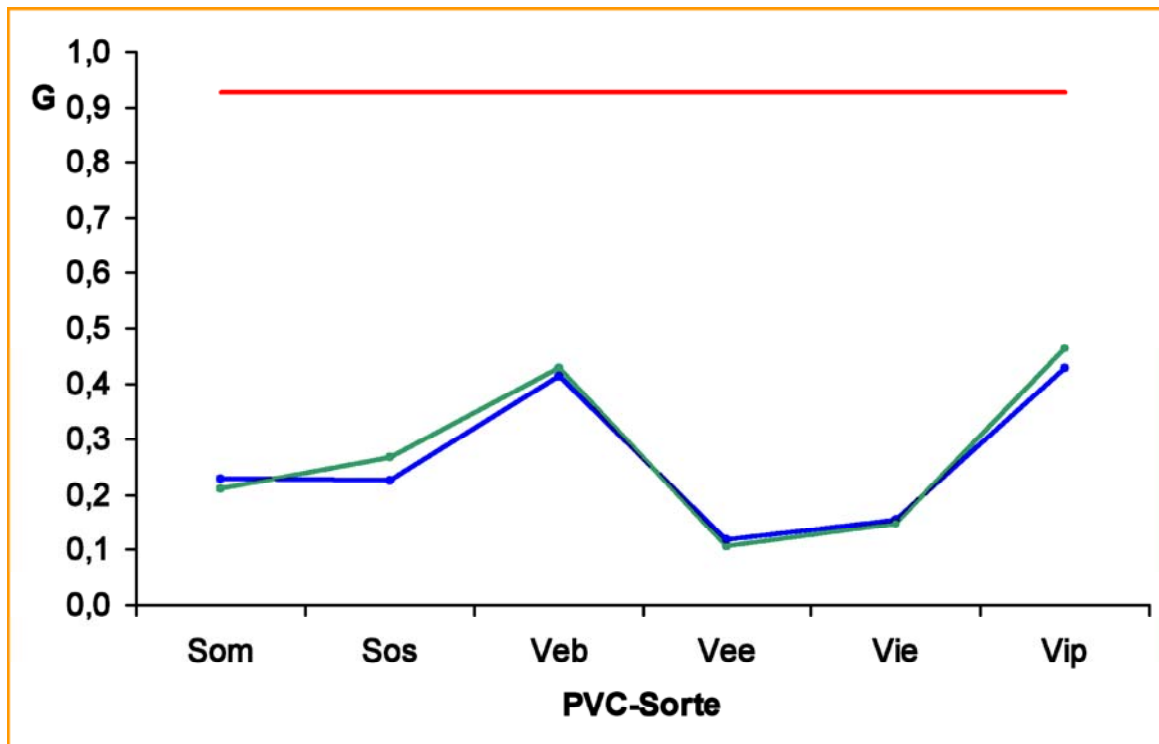


Abbildung 5.33: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K

Für die Festlegung des Grenzkorrelationskoeffizienten G_E wurde wieder ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,92538 - 0,01 = \mathbf{0,915}$$

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K sind in der Tabelle 5.15 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.15: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,92538	>	0,915	>	0,46528
$P = 1,00000$				

Vestolit E 7031 (Vee)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Vestolit E 7031 sind in den Tabellen 5.16 und 5.17 zusammengestellt.

Tabelle 5.16: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit E 7031 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,83648	0,23689	0,35247	0,99974	0,09525	0,87592	0,28867
K_{min}	0,70922	0,22160	0,33501	0,99271	0,04580	0,77485	0,24877
K_{MW}	0,77629	0,23025	0,34182	0,99700	0,06836	0,82793	0,26441
s	0,04302	0,00346	0,00394	0,00265	0,01416	0,03466	0,01230
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,89484	0,23977	0,35267		0,10738	0,92345	0,29830
G_Z				0,98969			

Abbildung 5.34 zeigt die graphische Darstellung der Grenzkorrelationskoeffizienten.

In diesem Fall steht Vinnol E 70 CQ am nächsten zu Vestolit E 7031. Der Abstand zwischen ihnen ist 0,06624, was für die Diskriminierung ausreichend ist.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wiederum ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,98969 - 0,01 = \mathbf{0,980}$$

Tabelle 5.17: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Vestolit E 7031 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,80327	0,27090	0,37497	0,99974	0,11261	0,84156	0,30362
K_{min}	0,76396	0,21868	0,27566	0,99271	0,02308	0,81138	0,23255
K_{MW}	0,77757	0,23786	0,33859	0,99700	0,06927	0,82359	0,26740
s	0,00921	0,01563	0,02178	0,00265	0,01813	0,01212	0,02422
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,80235	0,28317	0,39764		0,11762	0,85761	0,33539
G_Z				0,98969			
G_V	0,92345						

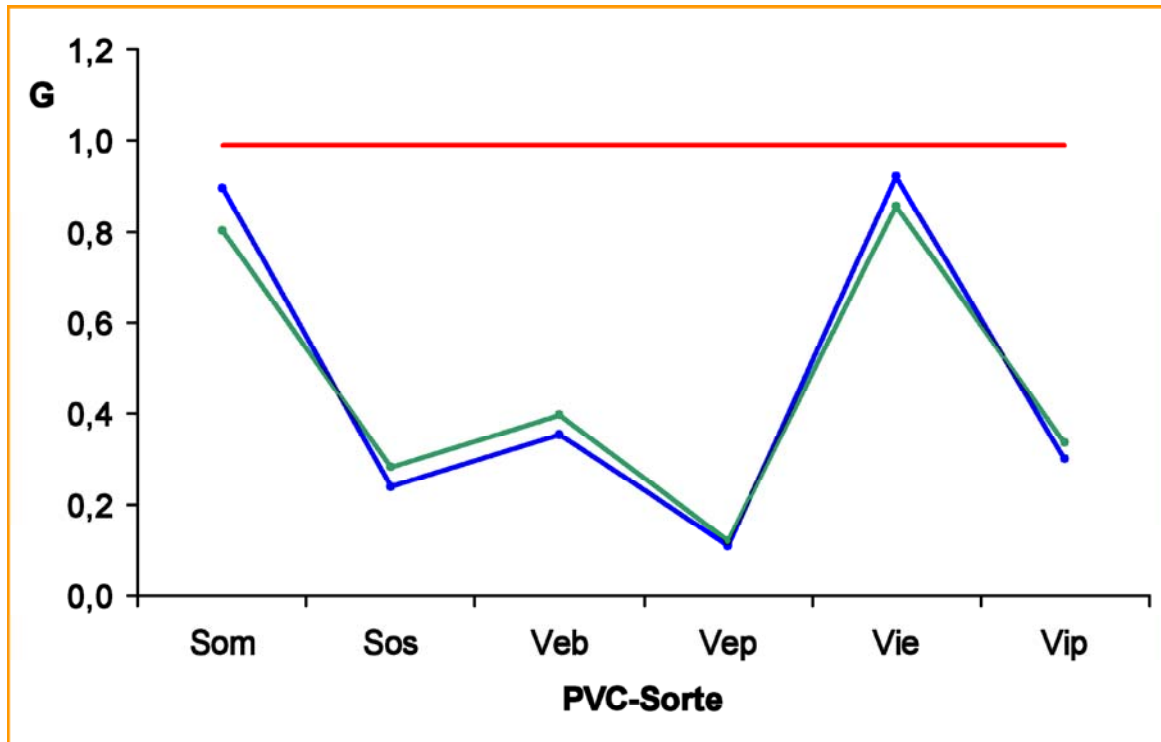


Abbildung 5.34: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit E 7031

Der Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vestolit E 7031 sind in der Tabelle 5.18 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.18: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit E 7031

G_Z	$>$	G_E	$>$	G_V
0,98969	$>$	0,980	$>$	0,92345
$P = 0,99999$				

Vestolit B 7021 (Veb)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Vestolit B 7021 sind in den Tabellen 5.19 und 5.20 zusammengefasst.

Tabelle 5.19: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit B 7021 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,44219	0,85996	0,99976	0,37497	0,40529	0,39223	0,83845
K_{min}	0,34073	0,80708	0,99156	0,27566	0,30144	0,28753	0,76561
K_{MW}	0,40465	0,85046	0,99810	0,33859	0,36424	0,34349	0,80894
s	0,02254	0,01186	0,00178	0,02178	0,02419	0,02365	0,01455
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,46579	0,88263		0,39764	0,42985	0,40764	0,84839
G_Z			0,99327				

Abbildung 5.35 zeigt die graphische Darstellung der Grenzkorrelationskoeffizienten.

Aus der Abbildung 5.35 ergibt sich für die Unterscheidbarkeit der nächsten Nachbarn Vestolit B 7021, Solvic 266 SF ein Abstand zwischen G_Z und G_V von 0,11064.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wieder ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,99327 - 0,01 = \mathbf{0,983}$$

Der Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vestolit B 7021 sind in Tabelle 5.21 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.20: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit B 7021 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,43559	0,86151	0,99976	0,35247	0,41243	0,35805	0,83800
K_{min}	0,36988	0,84457	0,99156	0,33501	0,32699	0,32664	0,78550
K_{MW}	0,40961	0,85397	0,99810	0,34182	0,36384	0,34559	0,81145
s	0,01605	0,00591	0,00178	0,00394	0,01877	0,01248	0,01771
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,45281	0,87109		0,35267	0,41390	0,38063	0,86116
G_Z			0,99327				
G_V	0,88263						

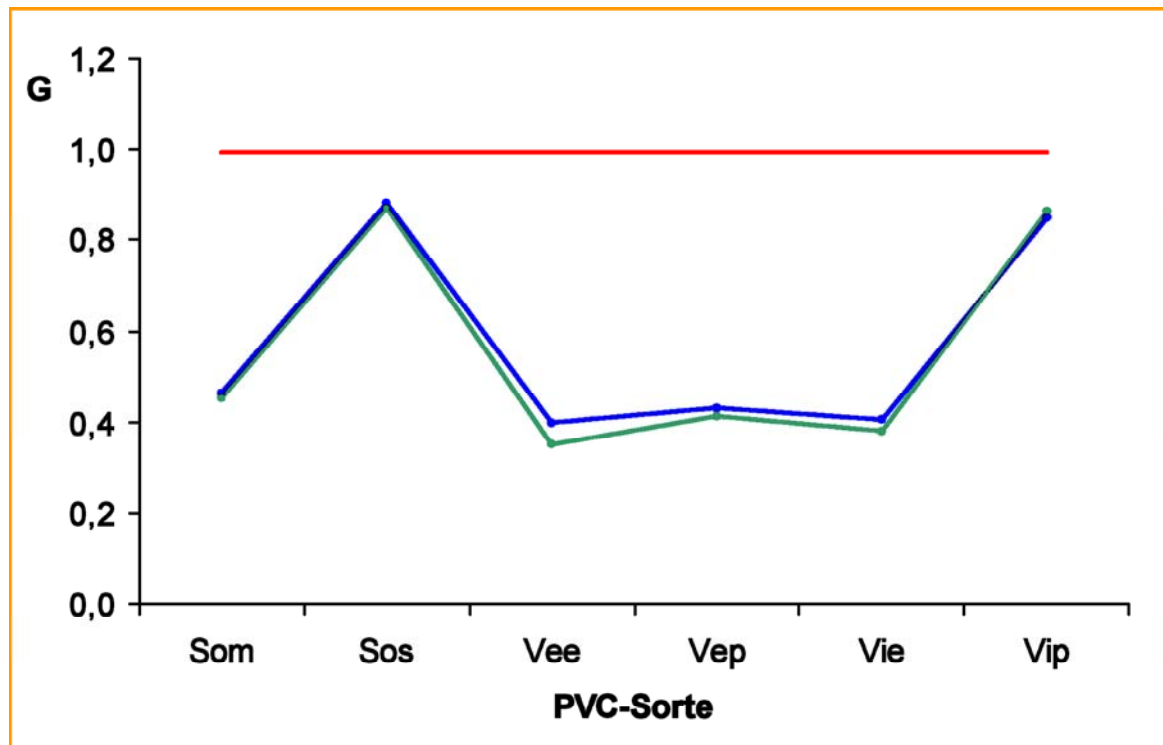


Abbildung 5.35: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit B 7021

Tabelle 5.21: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit B 7021

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99327	>	0,983	>	0,88263
$P = 1,00000$				

Solvic 266 SF (Sos)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind im Fall von Solvic 266 SF in den Tabellen 5.22 und 5.23 zusammengefasst.

Tabelle 5.22: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 266 SF mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,33374	0,99921	0,86151	0,27090	0,22327	0,23656	0,72587
K_{min}	0,28405	0,99537	0,84457	0,21868	0,12224	0,19263	0,67446
K_{MW}	0,30126	0,99830	0,85397	0,23786	0,18105	0,20993	0,70280
s	0,01390	0,00125	0,00591	0,01563	0,02953	0,01192	0,01702
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,34155		0,87109	0,28317	0,26663	0,24449	0,75214
G_Z		0,99468					

Tabelle 5.23: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 266 SF mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,32320	0,99921	0,85996	0,23689	0,23541	0,20872	0,74211
K_{min}	0,26229	0,99537	0,80708	0,22160	0,15247	0,19185	0,64878
K_{MW}	0,29619	0,99830	0,85046	0,23025	0,17870	0,20248	0,69971
s	0,01274	0,00125	0,01186	0,00346	0,01745	0,00475	0,03558
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,33048		0,88263	0,23977	0,22524	0,21582	0,79959
G_Z		0,99468					
G_V	0,88263						

Abbildung 5.36 zeigt die graphische Darstellung der Grenzkorrelationskoeffizienten.

In diesem Fall steht Vestolit B 7021 am nächsten zu Solvic 266 SF. Der Abstand zwischen ihnen ist 0,11205.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wird von G_Z ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,99468 - 0,01 = \mathbf{0,985}$$

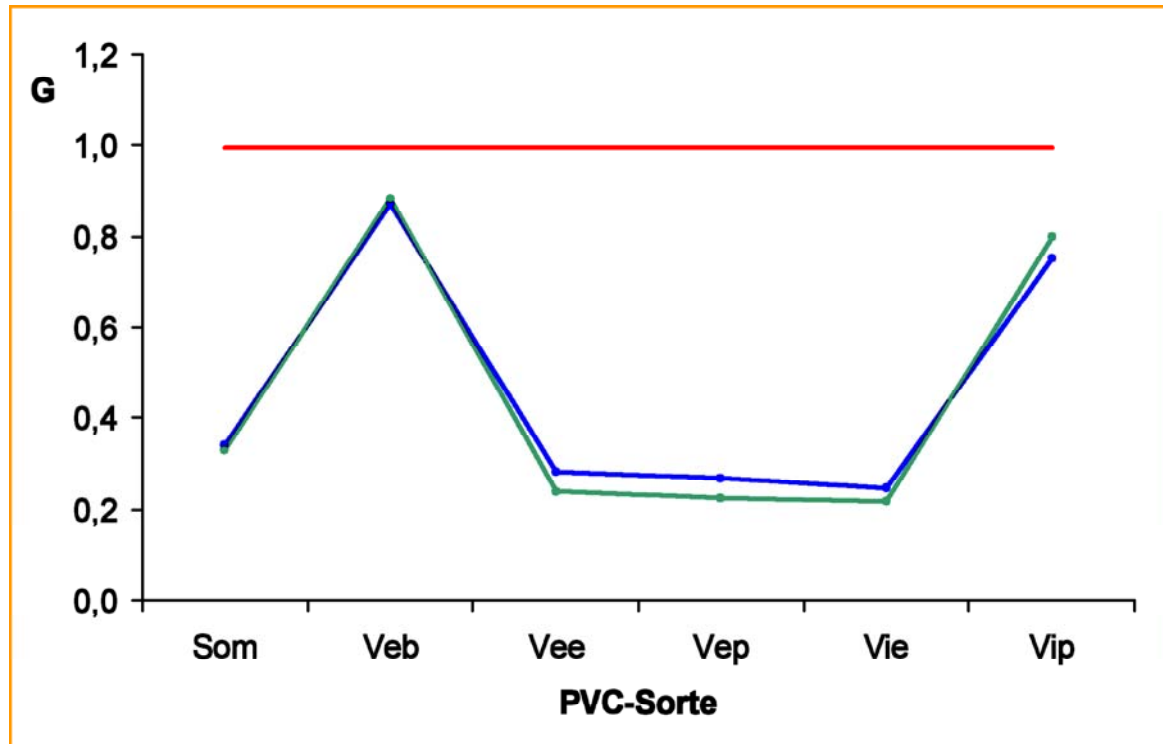


Abbildung 5.36: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 266 SF

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Solvic 266 SF sind in Tabelle 5.24 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.24: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 266 SF

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99468	>	0,985	>	0,88263
$P = 1,00000$				

Solvic 374 MB (Som)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind im Fall von Solvic 374 MB in den Tabellen 5.25 und 5.26 zusammengefasst.

Abbildung 5.37 zeigt die graphische Darstellung der Sachverhaltens.

Am nächsten zu Solvic 374 MB steht wie zu erwarten Vinnol E 70 CQ. Der Abstand zwischen ihnen ist 0,0248. Da dieser Wert größer als 0,02 ist, wird ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stellen nach dem Komma gerundet.

Tabelle 5.25: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 374 MB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,99985	0,69869	0,80624	0,90264	0,63022	0,97081	0,74105
K_{min}	0,99271	0,60413	0,73073	0,88207	0,54838	0,93037	0,64093
K_{MW}	0,99869	0,66225	0,77862	0,89058	0,59510	0,94526	0,70222
s	0,00181	0,02120	0,01633	0,00456	0,02095	0,00883	0,02172
$G_o^{e \rightarrow f}$		0,71932	0,82257	0,90287	0,65149	0,96902	0,76071
G_Z	0,99382						

Tabelle 5.26: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 374 MB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,99985	0,71195	0,82193	0,91149	0,62879	0,95276	0,73874
K_{min}	0,99271	0,64694	0,70178	0,86301	0,51849	0,93196	0,64117
K_{MW}	0,99869	0,66671	0,77604	0,88986	0,59136	0,94103	0,70048
s	0,00181	0,01961	0,02508	0,01536	0,02060	0,00760	0,02954
$G_o^{f \rightarrow e}$		0,72355	0,84407	0,93219	0,64630	0,96235	0,78340
G_Z	0,99382						
G_V	0,96902						

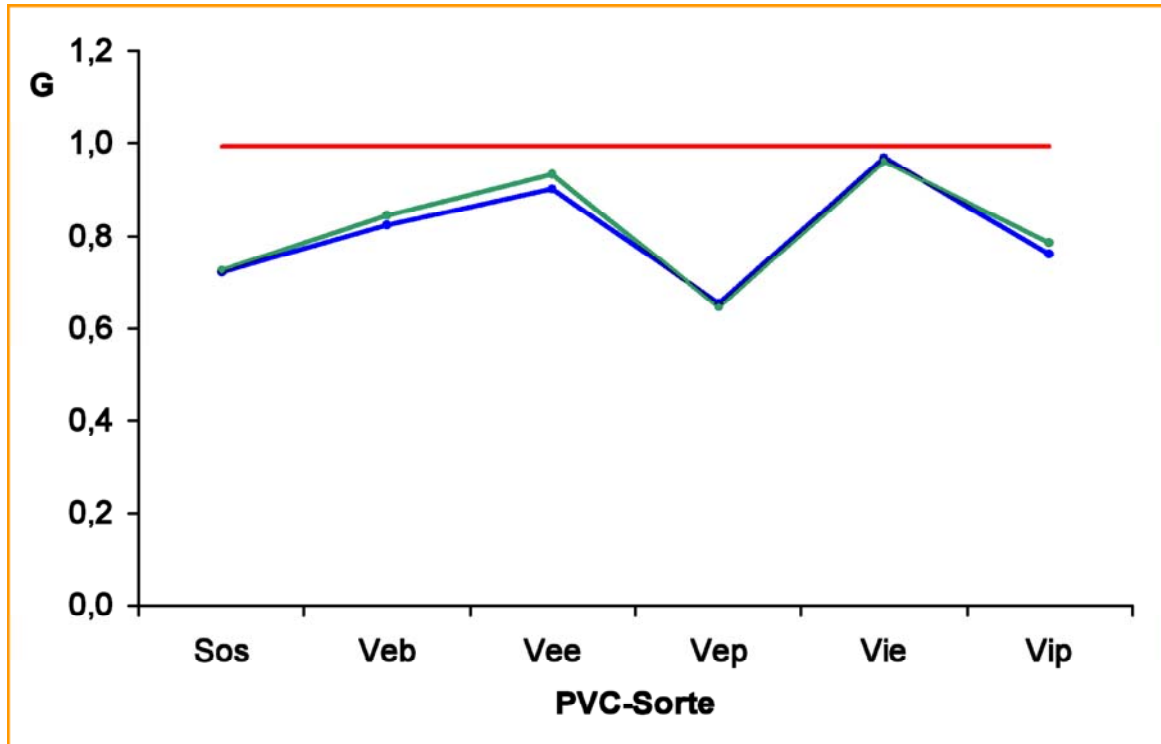


Abbildung 5.37: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 374 MB

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,99382 - 0,01 = \mathbf{0,984}$$

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Solvic 374 MB sind in Tabelle 5.27 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.27: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 374 MB

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99382	>	0,984	>	0,96902
$P = 0,99999$				

5.1.2.4 Identifizierungsverfahren

Für die Identifizierung werden zwei Schritte durchgeführt. Im ersten findet die Überprüfung statt, ob es sich allgemein um PVC handelt. Hierfür wurde ein Grenzkorrelationskoeffizient von 0,530 ermittelt, und im zweiten wird dann die spezielle PVC-Sorte mit dem für jede einzelne Sorte charakteristische Grenzwert G_E überprüft. G_E ist dabei der Entscheidungsgrenzwert. Wird G_E unterschritten, so wird die Identität ver-

neint, andernfalls aber bestätigt. Bei der Festlegung von G_E wurde in ein Kompromiss zwischen den Zielen Robustheit und Empfindlichkeit eingegangen. Dieser im vorigen Abschnitt beschriebenen Prozess der Festlegung einer Entscheidungsgrenze G_E für den Korrelationskoeffizienten (Grenzkorrelationskoeffizient) wird auch als Bibliothekskalibration bezeichnet. Die Parameter für die Bibliothekskalibration sind in Tabelle 5.28 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.28: Parameter für die Bibliothekskalibration

Schritt	Sortenvorgabe	Wellenzahlbereich	G_E	P
1.	PVC (alle Sorten)	4000 - 540 cm^{-1}	0,560	-
2.	Solvic 374 MB	1800 - 800 cm^{-1}	0,984	0,99999
	Solvic 266 SF	1800 - 1450 cm^{-1}	0,985	1,00000
	Vestolit B 7021	1800 - 1450 cm^{-1}	0,983	1,00000
	Vestolit E 7031	1800 - 1450 cm^{-1}	0,980	0,99999
	Vestolit P 1330 K	1800 - 1450 cm^{-1}	0,915	1,00000
	Vinnol E 70 CQ	1800 - 800 cm^{-1}	0,978	0,99989
	Vinnol P 70	1800 - 1450 cm^{-1}	0,980	1,00000

5.1.2.5 Überprüfung der Bibliothekskalibration

Um das korrekte Arbeiten der Bibliothekskalibration zu überprüfen, wurde im ersten Schritt von jeder PVC-Sorte willkürlich eine Charge ausgewählt, und diese IR-spektroskopisch gemessen. Für die korrekte Identifizierung muss der ermittelte Korrelationskoeffizient K größer als der Entscheidungswert G_E sein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.29 zusammengestellt.

Für den zweiten Überprüfungsschritt wurden PVC-Proben herangezogen, die noch nicht bei der Erstellung der Bibliothekskalibration berücksichtigt worden waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.30 dargestellt.

Drei der Proben wurden einwandfrei erkannt, bei zweien konnte die Identität nicht bestätigt werden. Der Grund dafür war eine Verunreinigung der Probe 3 mit Teflon. Bei Probe 5 muss ebenfalls eine etwaige Verunreinigung in Betracht gezogen werden.

Tabelle 5.29: Überprüfung der Bibliothekskalibration für alle 7 PVC-Sorten

PVC-Sorte	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
Solvic 374 MB	1	0,9997	0,560	JA
	2	0,9997	0,984	JA
Solvic 266 SF	1	0,9996	0,560	JA
	2	0,9992	0,985	JA
Vestolit B 7021	1	0,9994	0,560	JA
	2	0,9992	0,983	JA
Vestolit E 7031	1	0,9992	0,560	JA
	2	0,9973	0,980	JA
Vestolit P 1330 K	1	0,9971	0,560	JA
	2	0,9956	0,915	JA
Vinnol E 70 CQ	1	0,9960	0,560	JA
	2	0,9933	0,978	JA
Vinnol P 70	1	0,9993	0,560	JA
	2	0,9970	0,980	JA

Tabelle 5.30: Überprüfung der Bibliothekskalibration für 5 noch nicht vermessene PVC-Proben

PVC-Sorte	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
1. Vestolit B 7021 Probe aus Großtank/Silo	1	0,9995	0,560	JA
	2	0,9981	0,983	JA
2. Solvic 374 MB Probe aus Silo	1	0,9994	0,560	JA
	2	0,9994	0,984	JA
3. Vestolit B 7021 verunreinigt mit Teflon	1	0,9802	0,560	JA
	2	0,9677	0,983	Nein
4. Solvic 374 MB unbekannte Herkunft	1	0,9968	0,560	JA
	2	0,9954	0,984	JA
5. Vestolit B 7021 unbekannte Herkunft	1	0,9979	0,560	JA
	2	0,9804	0,983	Nein

5.1.3 Identitätskontrolle der unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik

Eine alternative Methode zur Untersuchung pulverförmiger Proben in diffuser Reflexion ist die Diamant-ATR-Technik, bei der die Probenpräparation einfacher und schneller ist. Für eine ATR-Messung wird weniger Probe verbraucht, d.h. es reicht eine Spatelspitze der Probe aus.

Mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommene Spektren von PVC sind viel weniger intensiv als die mit diffuser Reflexion aufgenommenen. So beträgt die Eindringtiefe des Lichtstrahles in die Probe bei der Diamant-ATR-Technik bei 2910 cm^{-1} nur $0,76\text{ }\mu\text{m}$, bei der diffusen Reflexion dagegen ca. $32\text{ }\mu\text{m}$.

5.1.3.1 Anlegen von Bibliotheksspektren

Es wurde zunächst Bibliotheksspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten angelegt. Dazu wurden aus jeweils 3 Einzelmessungen der Chargen jeder Sorte aus Tabelle 5.1 auf Seite 98 ein Mittelwertspektrum für die entsprechende Sorte errechnet.

Es wurden alle aufgenommenen Diamant-ATR-Einzelspektren einer PVC-Sorte mit allen Bibliotheksspektren verglichen (siehe die einzelne Zeile in der Tabelle 5.31), und die Korrelationskoeffizienten ermittelt. In den Spalten der Tabelle 5.31 sind die Ergebnisse des Vergleiches der Spektren unterschiedlichen Chargen einzelner PVC-Sorten mit dem entsprechenden Bibliotheksspektrum aufgeführt. Ein Bibliotheksspektrum ist dabei das Mittelwertspektrum aller Einzelspektren einer PVC-Sorte einschließlich aller zugehörigen Chargen. Die Berechnung wurde über den gesamten Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} durchgeführt.

In Tabelle 5.31 sind jeweils der größte, der kleinste und der mittlere Korrelationskoeffizient und die minimale Vertrauensgrenze aufgelistet. Die blau markierten Korrelationskoeffizienten sind durch den Vergleich unterschiedlicher Chargen einzelner PVC-Sorten mit sorteneigenem Bibliotheksspektrum entstanden. Der rot markierte Korrelationskoeffizient ist der kleinste Korrelationskoeffizient. Die untere Vertrauensgrenze G_{min} wurde als einseitiges Vertrauensintervall ($\alpha = 0,005$) berechnet: $G_{min} = K_{MW} - t \cdot s$. Tabelle 5.3 zeigt die entsprechende t-Werte.

Nachfolgend sind alle Mittelwertspektren abgebildet.

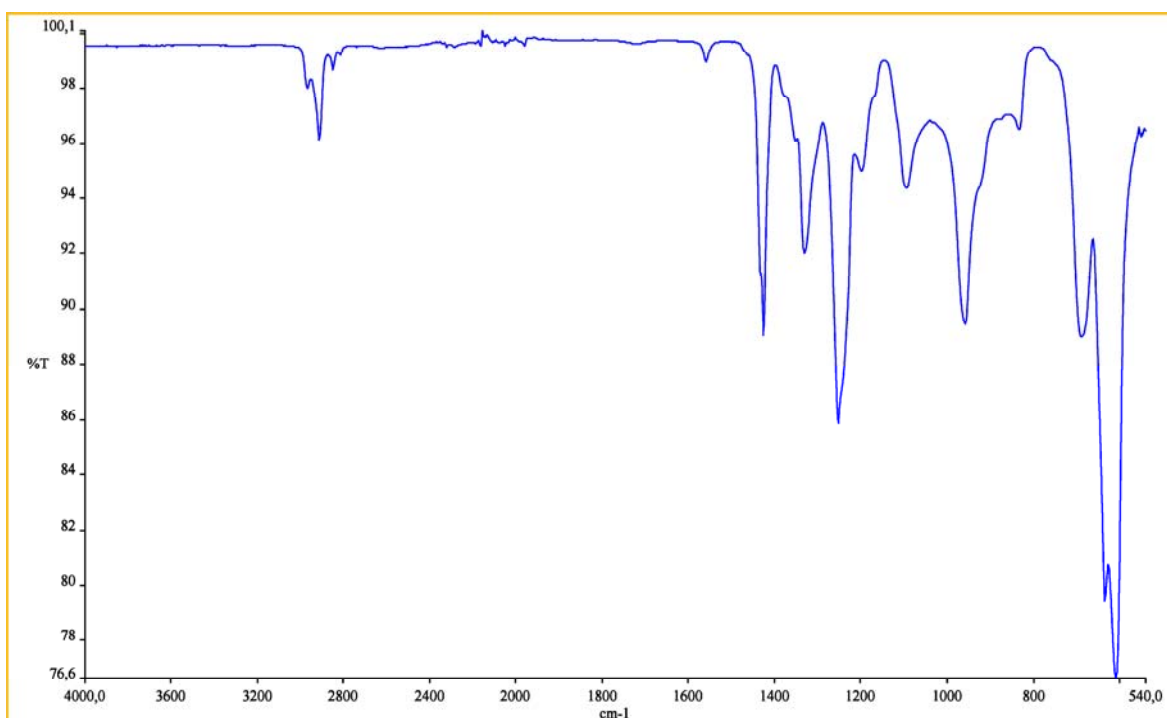


Abbildung 5.38: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Solvic 374 MB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 15 Chargen (45 Einzelspektren)

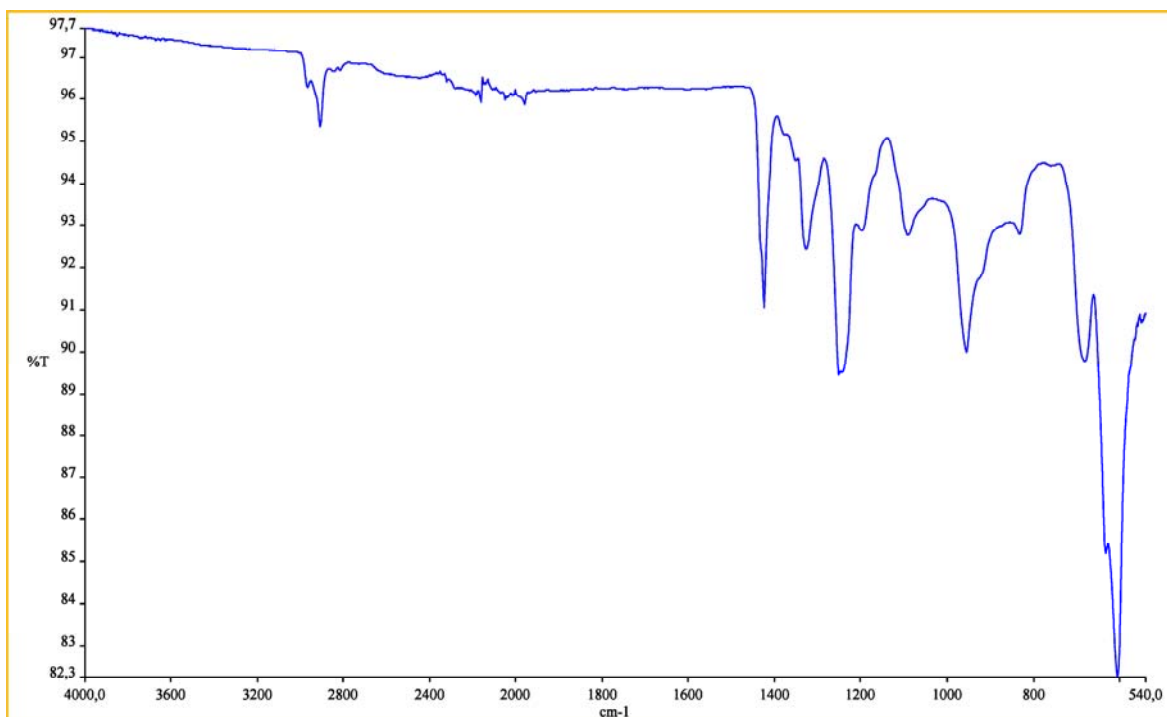


Abbildung 5.39: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Solvic 266 SF aus jeweils 3 Einzelmessungen von 6 Chargen (18 Einzelspektren)

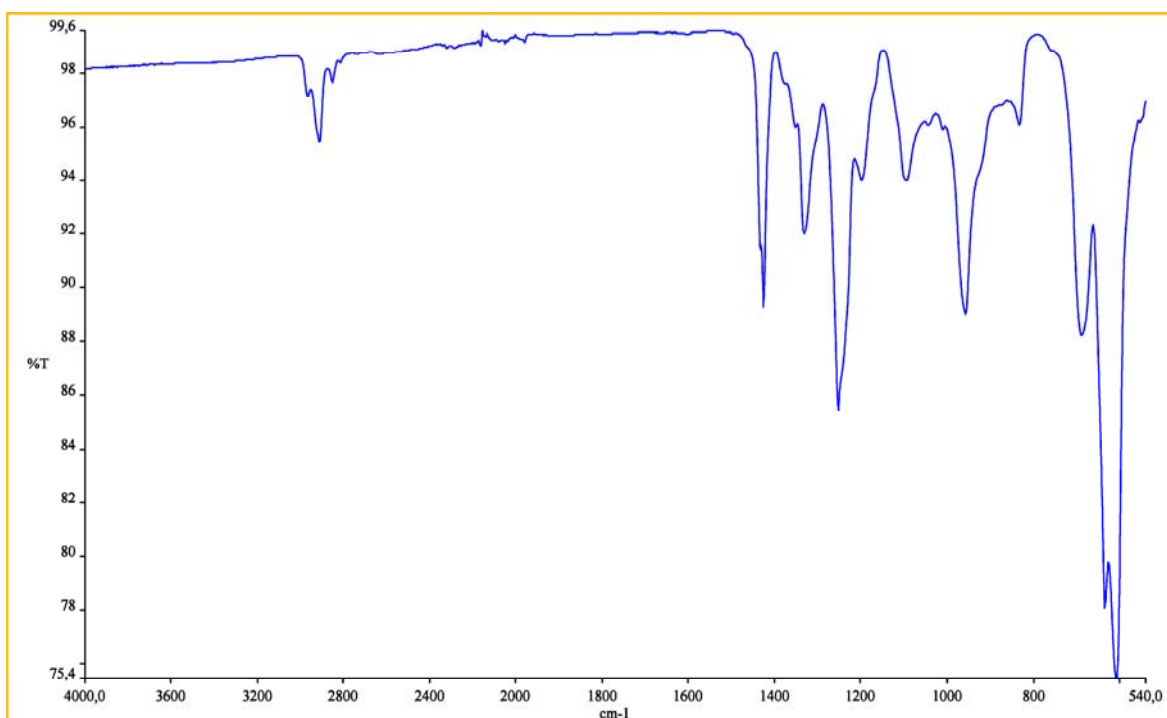


Abbildung 5.40: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vestolit B 7021 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 13 Chargen (39 Einzelspektren)

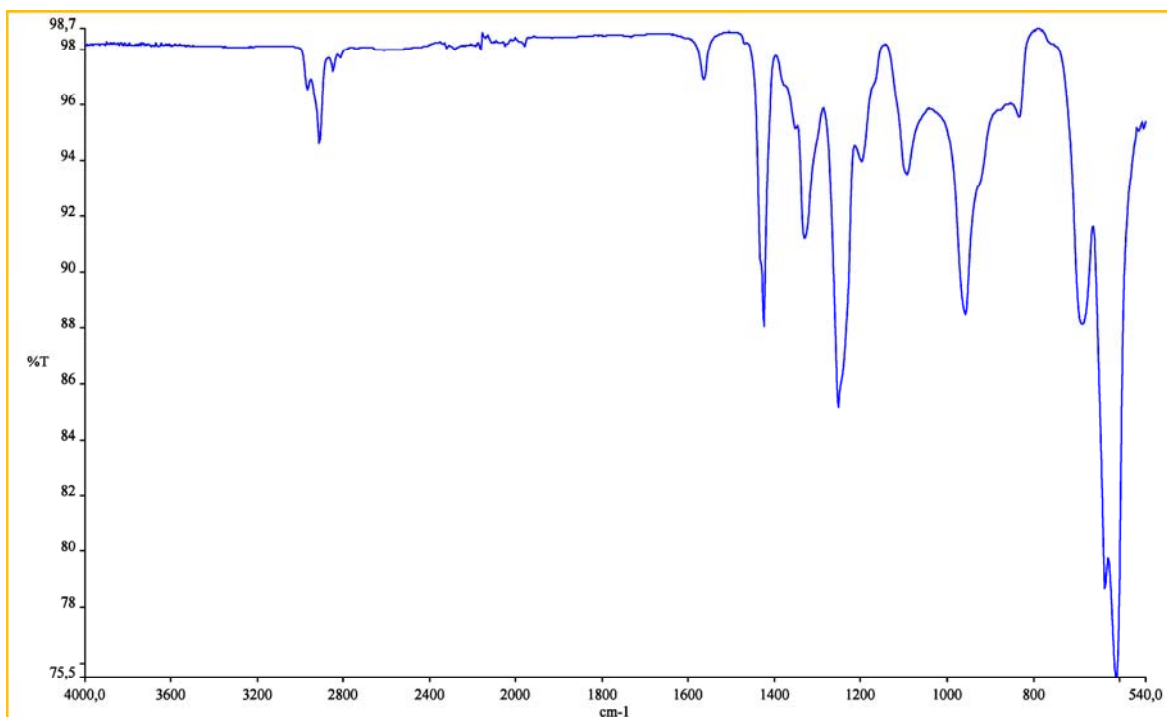


Abbildung 5.41: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vestolit E 7031 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 10 Chargen (30 Einzelspektren)

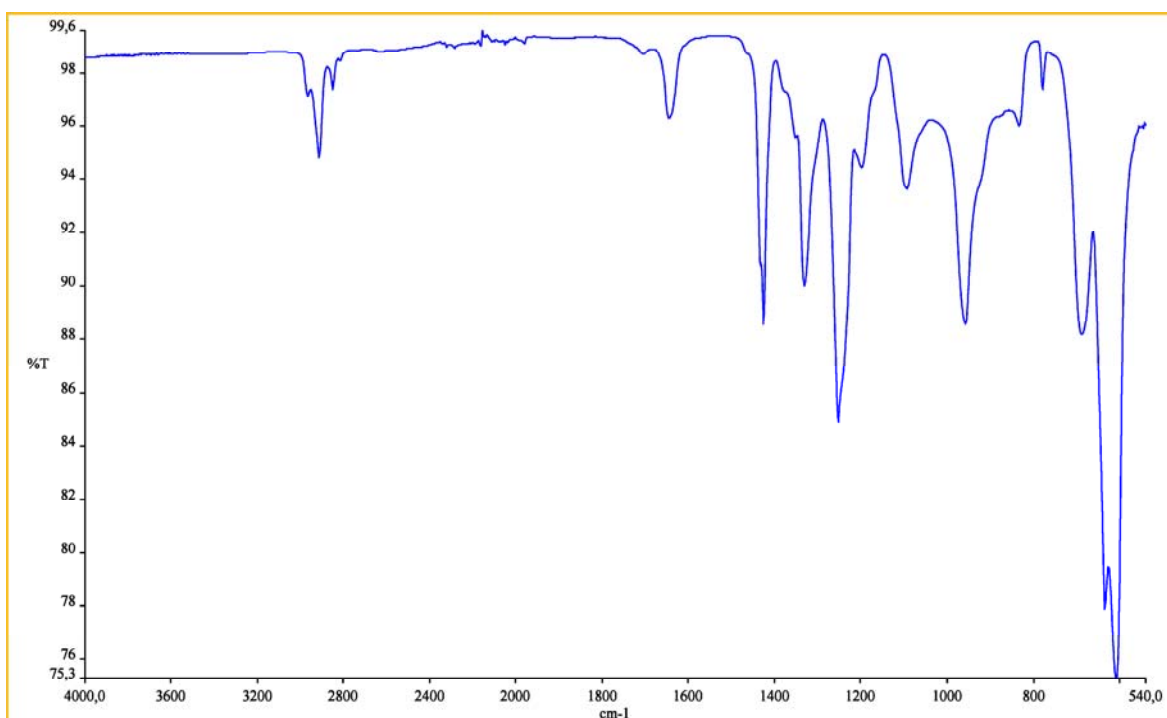


Abbildung 5.42: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vestolit P 1330 K aus jeweils 3 Einzelmessungen von 19 Chargen (57 Einzelspektren)

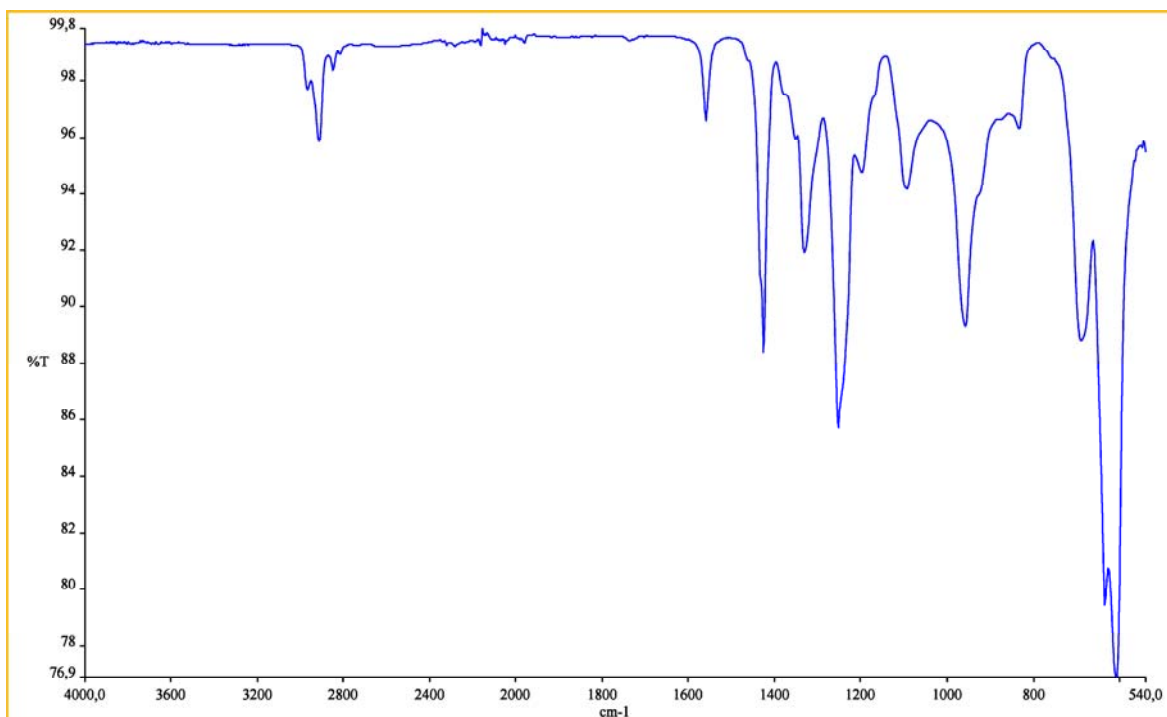


Abbildung 5.43: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vinnol E 70 CQ aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)

Tabelle 5.31: Maximale, minimale und mittlere Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen einzelner PVC-Sorten bezüglich aller Mittelwertspektren (Bibliotheksspektren) über den Wellenzahlbereich von 4000 - 540 cm^{-1} , ermittelt mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik

		Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
Som	K_{max}	0,99966	0,96699	0,99348	0,99444	0,97470	0,99112	0,99485
	K_{min}	0,99666	0,94612	0,98851	0,98953	0,97051	0,98094	0,98595
	K_{MW}	0,99909	0,95362	0,99231	0,99300	0,97347	0,98585	0,99170
	G_{min}	0,99749	0,94347	0,98988	0,99072	0,97037	0,97991	0,98757
Sos	K_{max}	0,95968	0,99862	0,95729	0,96443	0,93635	0,94610	0,95796
	K_{min}	0,90820	0,97287	0,90762	0,91340	0,88491	0,89258	0,90850
	K_{MW}	0,94929	0,99543	0,94676	0,95499	0,92555	0,93484	0,94832
	G_{min}	0,91291	0,97824	0,91121	0,91958	0,88889	0,89711	0,91429
Veb	K_{max}	0,99355	0,95517	0,99973	0,98680	0,97489	0,97441	0,99432
	K_{min}	0,99066	0,94314	0,99811	0,98263	0,97212	0,97120	0,99169
	K_{MW}	0,99244	0,95166	0,99937	0,98542	0,97373	0,97349	0,99299
	G_{min}	0,99118	0,94514	0,99850	0,98356	0,97236	0,97185	0,99144
Vee	K_{max}	0,99507	0,96471	0,98875	0,99953	0,96871	0,98702	0,99045
	K_{min}	0,99027	0,95385	0,98080	0,99614	0,96203	0,97862	0,97877
	K_{MW}	0,99287	0,95930	0,98524	0,99871	0,96547	0,98355	0,98591
	G_{min}	0,98952	0,95195	0,97950	0,99645	0,96057	0,97684	0,97816
Vep	K_{max}	0,97982	0,93956	0,97999	0,97218	0,99969	0,96056	0,97562
	K_{min}	0,96247	0,91909	0,96183	0,95473	0,99392	0,94342	0,95483
	K_{MW}	0,97303	0,93020	0,97305	0,96527	0,99848	0,95355	0,96760
	G_{min}	0,96142	0,91804	0,96145	0,95376	0,99521	0,94241	0,95519
Vie	K_{max}	0,98832	0,95696	0,97702	0,98815	0,95718	0,99970	0,97460
	K_{min}	0,98126	0,93191	0,96992	0,97924	0,95074	0,99413	0,96601
	K_{MW}	0,98570	0,93868	0,97328	0,98341	0,95373	0,99866	0,97043
	G_{min}	0,98183	0,92419	0,96846	0,97872	0,94943	0,99534	0,96445
Vip	K_{max}	0,99321	0,95643	0,99425	0,98706	0,96988	0,97170	0,99968
	K_{min}	0,98810	0,95041	0,98825	0,98308	0,96401	0,96734	0,99694
	K_{MW}	0,99156	0,95298	0,99276	0,98562	0,96810	0,97012	0,99922
	G_{min}	0,98867	0,94892	0,98922	0,98314	0,96475	0,96740	0,99758

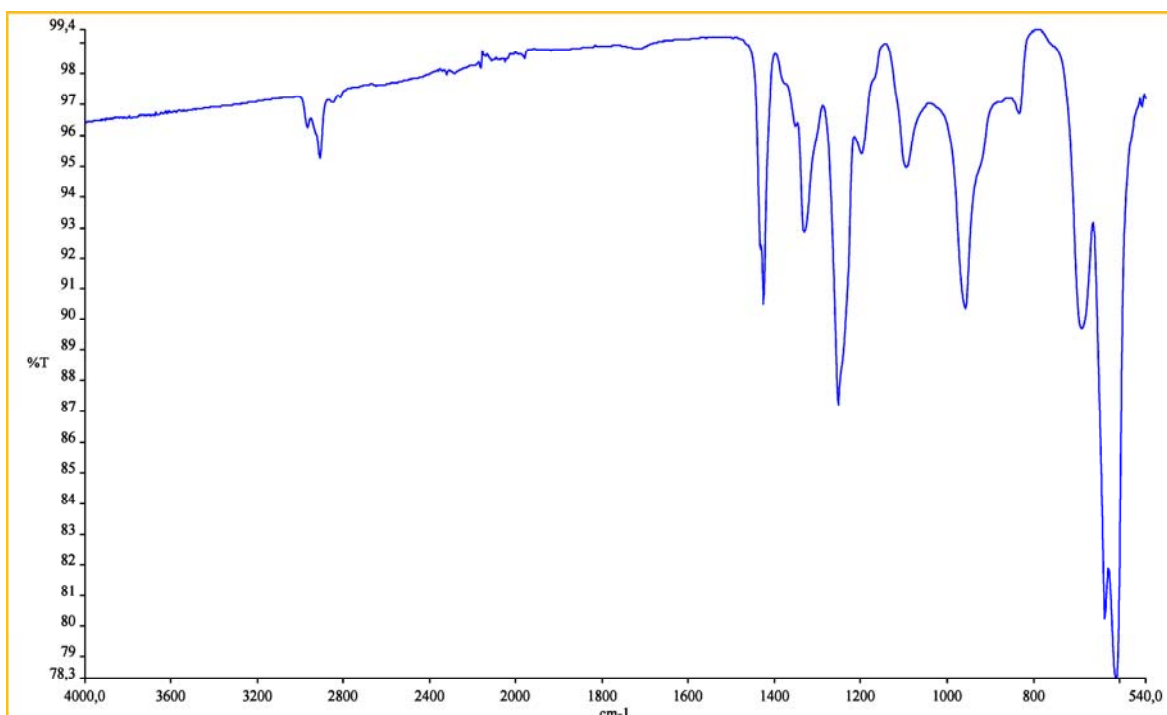


Abbildung 5.44: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vinnol P 70 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)

5.1.3.2 Grenzwert für die Identifizierung als PVC

Laut Tabelle 5.31 beträgt der kleinste Korrelationskoeffizient $\mathbf{K} = \mathbf{0,88491}$, so dass sich daraus der untere Grenzwert (G_{PVC}) von **0,88** für die Identifizierung als PVC-Grundmaterial mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik ergibt.

Wird bei einer Identitätskontrolle mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik bei einer Probe der Korrelationskoeffizient von 0,88 unterschritten, so muss davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um das Material PVC handelt.

5.1.3.3 Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen PVC-Sorten

Hierbei geht es darum, ob eine bestimmte Probe tatsächlich der ihr zugeordneten Sorte angehört, oder ob möglicherweise eine Verwechslung oder Fehlcharge vorliegt.

Auch in diesem Fall besteht die Notwendigkeit, die Unterschiede der Spektren der verschiedenen PVC-Sorten zu ermitteln, um so geeignete charakteristische Wellenzahlbereiche für eine gute Diskriminierung der einzelnen PVC-Sorten bestimmen zu kön-

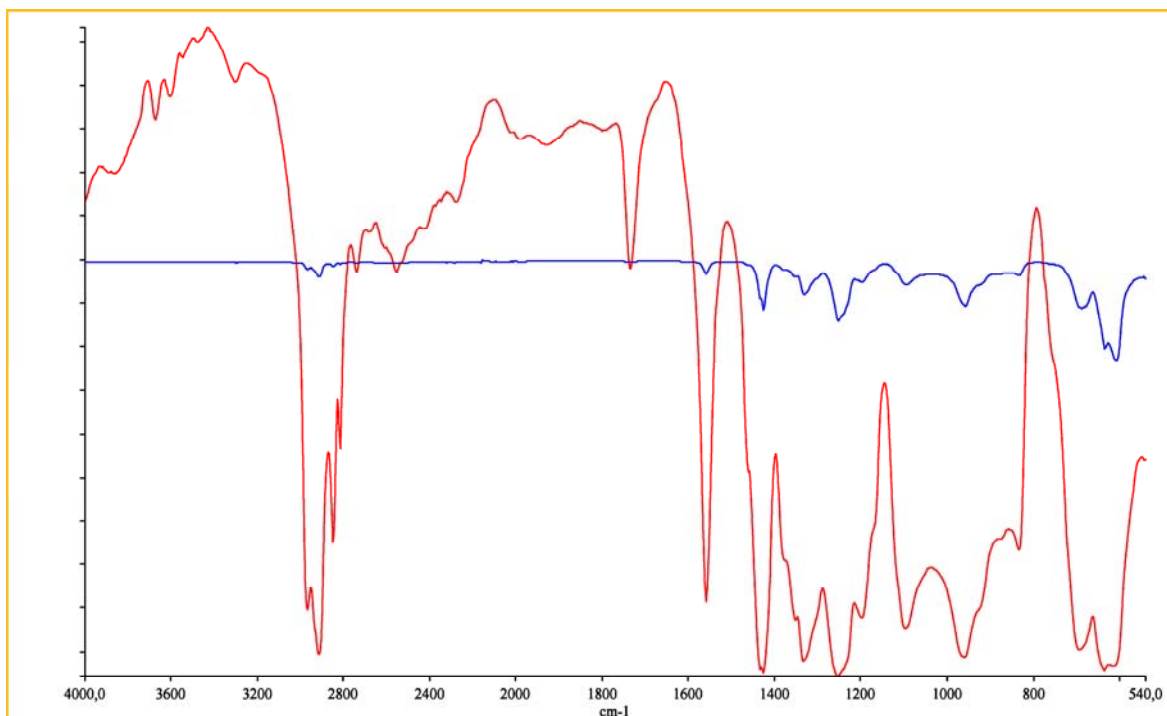


Abbildung 5.45: Diamant-ATR-Mittelwertspektrum (blau) und Diffuse-Reflexion-Mittelwertspektrum (rot) von Vinnol E 70 CQ

nen. Diese Aufgabe erwies sich bei der Diamant-ATR-Technik etwas schwieriger als bei der Diffuse-Reflexions-Technik, weil die Bandenintensität bei der Diamant-ATR-Technik viel geringer ist. In der Abbildung 5.45 wurde das Diffuse-Reflexions-Spektrum mit dem Diamant-ATR-Spektrum derselben PVC-Sorte (Vinnol E 70 CQ) verglichen. Wenn wir die Bandenintensitäten vergleichen, ergibt sich, dass das ATR-Spektrum um einen Faktor von 14 weniger intensiv ist. Wie in Unterkapitel 5.1.1.2 beschrieben können dadurch einige schwache sortenspezifische Banden nicht mehr beobachtet werden.

In den nachfolgenden Tabellen 5.32 bis Tabelle 5.51 sind die maximalen und minimalen Korrelationskoeffizienten, die mittleren Korrelationskoeffizienten, die mittleren Standardabweichungen sowie die nach Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 ermittelten Vertrauensgrenzen aufgelistet.

Vinnol P 70 (Vip)

Die Ergebnisse in Tabelle 5.32 wurden auf Basis des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol P 70 mit den Mittelwertspektren aller PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} ermittelt. Demgegenüber befinden sich in Tabelle 5.33 die Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Vinnol P 70 mit allen Einzelspektren aller PVC-Sorten im gleichen Wellenzahlbereich.

Tabelle 5.32: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol P 70 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,99349	0,95768	0,99446	0,98741	0,97003	0,97197	0,99981
K_{min}	0,98908	0,95136	0,98937	0,98373	0,96472	0,96793	0,99755
K_{MW}	0,99199	0,95400	0,99325	0,98600	0,96840	0,97044	0,99951
s	0,00092	0,00152	0,00110	0,00088	0,00111	0,00095	0,00048
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,99458	0,95826	0,99633	0,98846	0,97150	0,97312	
G_Z							0,99815

Tabelle 5.33: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vinnol P 70 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,99512	0,95948	0,99456	0,99085	0,97586	0,97469	0,99981
K_{min}	0,98625	0,93199	0,99219	0,97909	0,95491	0,96625	0,99755
K_{MW}	0,99207	0,95177	0,99350	0,98634	0,96787	0,97075	0,99951
s	0,00156	0,00764	0,00054	0,00287	0,00465	0,00212	0,00048
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,99627	0,97392	0,99496	0,99425	0,98028	0,97671	
G_Z							0,99815
G_V	0,99627						

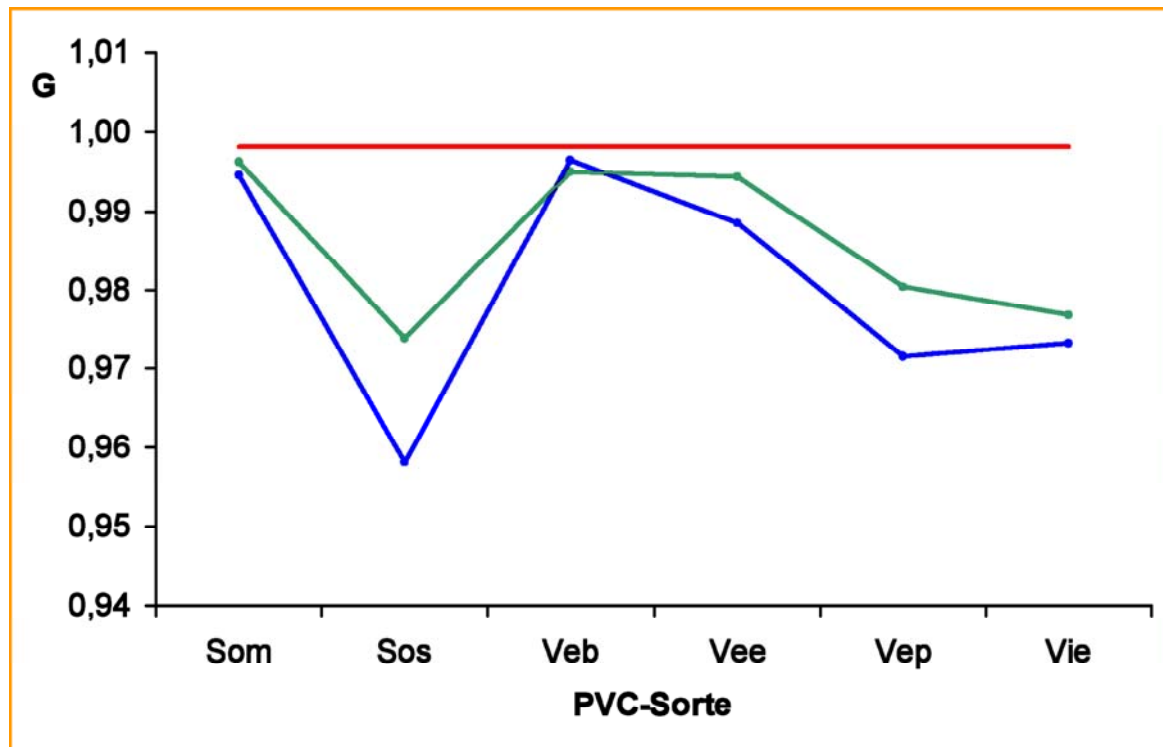


Abbildung 5.46: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol P 70 an Hand der Diamant-ATR-Spektren

Abbildung 5.46 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes.

In dem Fall sind Vinnol P 70 und Solvic 374 MB am engsten benachbart mit einem sehr geringen Abstand von $G_Z - G_V = 0,99815 - 0,99627 = 0,00188$. Weil dieser Wert kleiner als 0,02 ist, wurde die Gleichung 5.8 für die Berechnung der Entscheidungsgrenze G_E für eine Diskriminierung verwendet und das Ergebnis auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,99815 + 0,99627) = \mathbf{0,997}$$

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vinnol P 70 sind in Tabelle 5.34 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.34: Grenzwertkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol P 70 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99815	>	0,997	>	0,99627
$P = 0,99921$				

Vinnol E 70 CQ (Vie)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind in den Tabellen 5.35 und 5.36 zusammengefasst. Der verwendete Wellenzahlbereich ist $2950 - 2900 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 5.35: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,95545	0,65907	0,93134	0,88689	0,96503	0,99991	0,74162
K_{min}	0,92520	0,57494	0,88960	0,83976	0,94205	0,99681	0,66313
K_{MW}	0,93884	0,61092	0,90561	0,86092	0,95195	0,99921	0,69371
s	0,00683	0,01920	0,00907	0,01098	0,00489	0,00086	0,01685
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,95801	0,66482	0,93106	0,89176	0,96568		0,74101
G_Z						0,99679	

Tabelle 5.36: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vinnol E 70 CQ mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,97176	0,69612	0,93007	0,88762	0,96755	0,99991	0,74983
K_{min}	0,90038	0,45700	0,89447	0,80878	0,93098	0,99681	0,65290
K_{MW}	0,93784	0,60277	0,90657	0,85831	0,95011	0,99921	0,69541
s	0,01665	0,06864	0,00978	0,02094	0,00661	0,00086	0,02544
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,98267	0,80168	0,93310	0,91602	0,96775		0,76682
G_Z						0,99679	
G_V	0,98267						

Abbildung 5.47 zeigt eine graphische Darstellung der Grenzwerte.

In diesem Fall sind Vinnol E 70 CQ und Solvic 374 MB am engsten benachbart mit einem Abstand $G_Z - G_V = 0,99679 - 0,98267 = 0,01412$.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde analog wie in vorigem Fall die Gleichung 5.8 verwendet und das Ergebnis wiederum auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,99679 + 0,98267) = \mathbf{0,990}$$

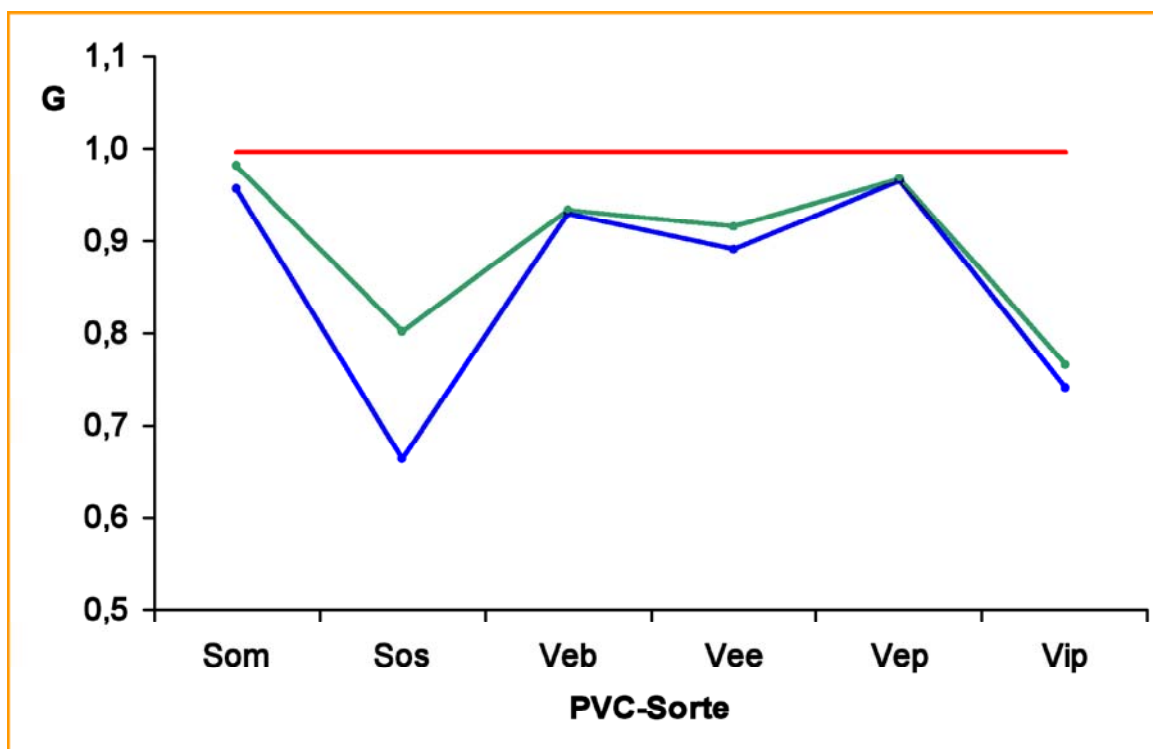


Abbildung 5.47: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ mit Diamant-ATR-Technik

Die Grenzkorrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ sind in Tabelle 5.37 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.37: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99679	>	0,990	>	0,98267
$P = 0,99913$				

Vestolit P 1330 K (Vep)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Vestolit P 1330 K sind in den Tabellen 5.38 und 5.39 zusammengefasst. Der verwendete Wellenzahlbereich lag zwischen 825 und 750 cm^{-1} .

Abbildung 5.48 zeigt die graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Wie aus Abbildung 5.48 zu entnehmen ist, ist der Abstand $G_Z - G_V$ ausreichend groß. Daher ist die Unterscheidbarkeit sehr gut.

Tabelle 5.38: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit P 1330 K mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 825 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,14326	0,12413	0,12166	0,13695	0,99954	0,25594	0,11057
K_{min}	0,03679	0,03158	0,01341	0,03083	0,99648	0,14888	0,00309
K_{MW}	0,08020	0,07023	0,05879	0,07435	0,99858	0,19152	0,04725
s	0,02262	0,01856	0,02267	0,02296	0,00084	0,02262	0,02264
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,14053	0,11972	0,11923	0,13559		0,25186	0,10763
G_Z					0,99635		

Tabelle 5.39: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit P 1330 K mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 825 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,15041	0,14947	0,11488	0,12654	0,99954	0,31266	0,13582
K_{min}	0,00071	0,00301	0,00863	0,00700	0,99648	0,07895	0,00002
K_{MW}	0,07609	0,07297	0,06000	0,07070	0,99858	0,19071	0,04602
s	0,03758	0,05043	0,02762	0,02723	0,00084	0,05170	0,02941
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,17724	0,21910	0,13490	0,14576		0,33584	0,12857
G_Z					0,99635		
G_V	0,33584						

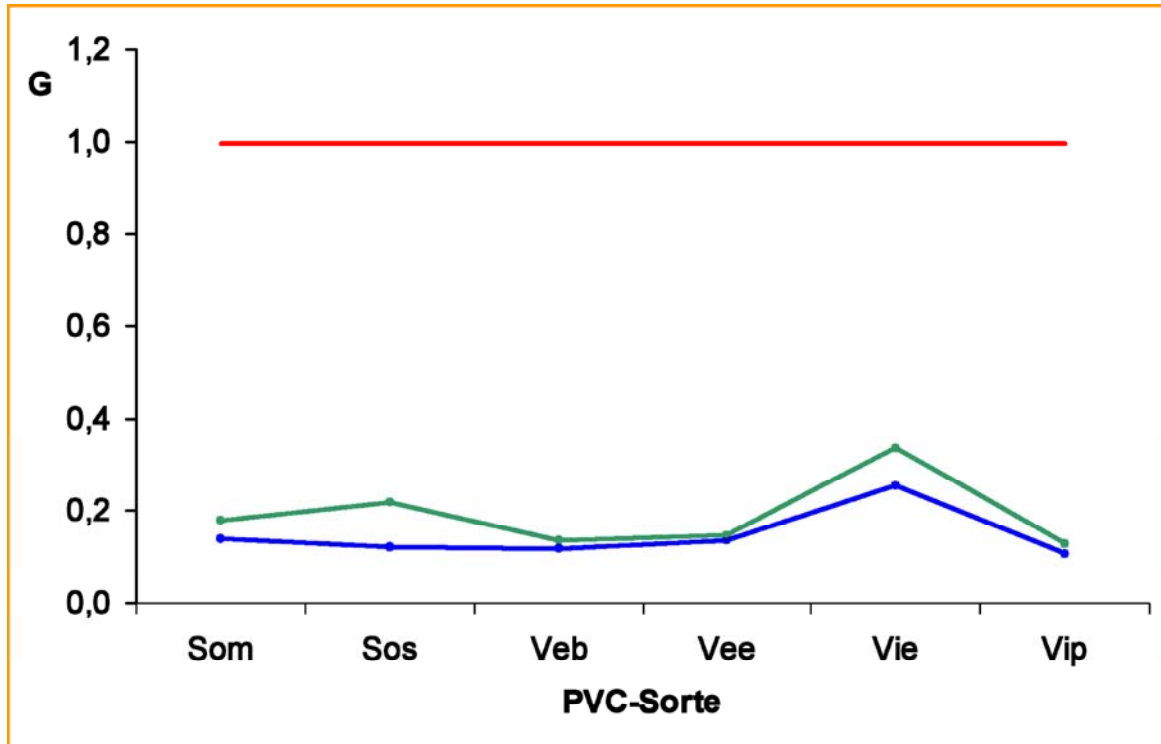


Abbildung 5.48: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K

Für die Festlegung des Grenzkorrelationskoeffizienten G_E wurde ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,99635 - 0,01 = \mathbf{0,986}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K sind in Tabelle 5.40 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.40: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99635	>	0,986	>	0,33584
$P = 1,00000$				

Vestolit E 7031 (Vee)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Vestolit E 7031 sind in den Tabellen 5.41 und 5.42 zusammengestellt. Der verwendete Wellenzahlbereich lag zwischen 1600 und 1530 cm^{-1} .

Tabelle 5.41: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit E 7031 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1600 cm^{-1} bis 1530 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,68629	0,73199	0,14356	0,99976	0,12579	0,71983	0,12555
K_{min}	0,45160	0,63436	0,11467	0,98206	0,06954	0,49530	0,00015
K_{MW}	0,58806	0,69400	0,12727	0,99450	0,10401	0,62627	0,06738
s	0,07682	0,02986	0,00704	0,00523	0,01558	0,07342	0,04110
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,79977	0,77629	0,14668		0,14696	0,82861	0,18064
G_Z				0,98009			

Tabelle 5.42: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit E 7031 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1600 cm^{-1} bis 1530 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,65230	0,69963	0,45405	0,99976	0,44414	0,66854	0,38151
K_{min}	0,55528	0,11552	0,01031	0,98206	0,00784	0,60289	0,00026
K_{MW}	0,59446	0,45323	0,15830	0,99450	0,12079	0,63343	0,17452
s	0,01579	0,16099	0,10642	0,00523	0,08488	0,02005	0,10951
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,63696	0,91979	0,44692		0,34716	0,68972	0,48192
G_Z				0,98009			
G_V	0,91979						

Abbildung 5.49 zeigt die graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

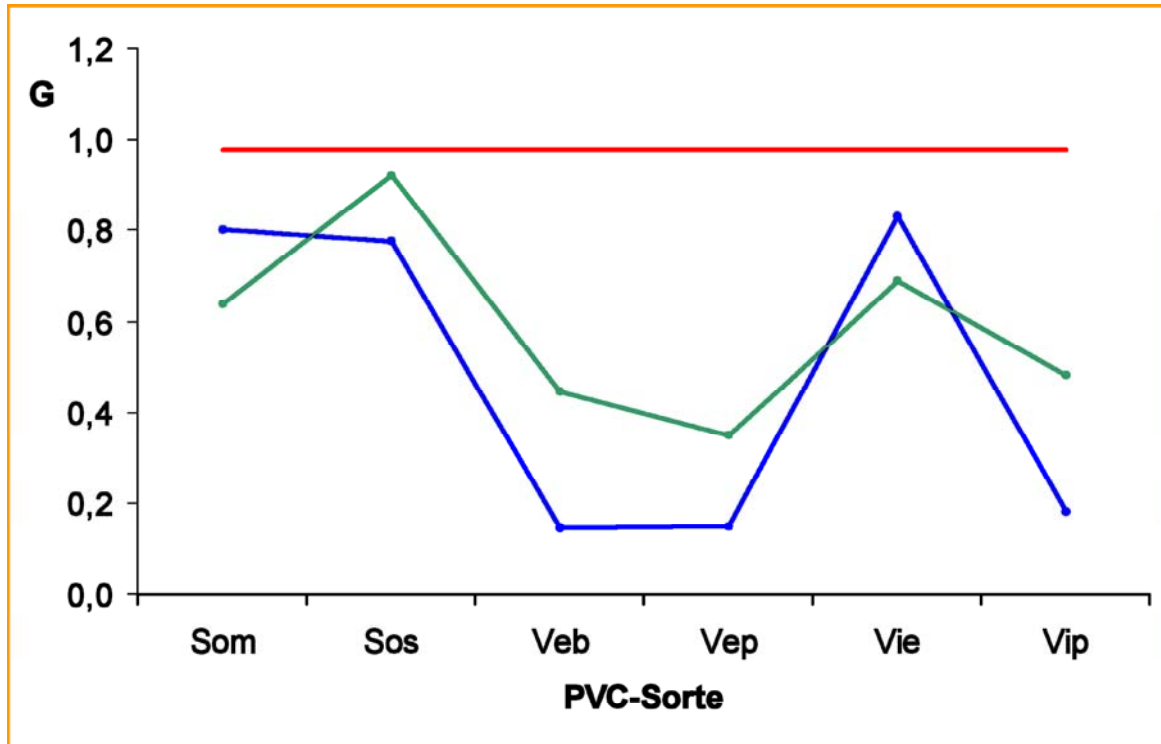


Abbildung 5.49: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit E 7031 mit Diamant-ATR-Technik

In diesem Fall stand Solvic 266 SF am nächsten zu Vestolit E 7031. Der Abstand $G_Z - G_V$ betrug 0,0603.

Für die Festlegung der Entscheidungsgrenze G_E wurde wiederum ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,98009 - 0,01 = \mathbf{0,970}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vestolit E 7031 ist in Tabelle 5.43 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.43: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit E 7031 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,98009	>	0,970	>	0,91979
$P = 0,99743$				

Vestolit B 7021 (Veb)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Vestolit B 7021 sind in den Tabellen 5.44 und 5.45 zusammengefasst. Der verwendete Wellenzahlbereich lag zwischen 1070 und 1000 cm^{-1} .

Tabelle 5.44: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit B 7021 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1070 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,44107	0,48897	0,99924	0,40403	0,47780	0,46984	0,41780
K_{min}	0,18636	0,02432	0,89125	0,15075	0,15351	0,19519	0,18017
K_{MW}	0,30166	0,15514	0,98618	0,26927	0,26182	0,30880	0,29747
s	0,05117	0,10190	0,02794	0,05087	0,06727	0,05538	0,04819
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,44043	0,43149		0,40722	0,44427	0,45900	0,42817
G_Z			0,91041				

Tabelle 5.45: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Vestolit B 7021 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1070 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,69409	0,24620	0,99924	0,33073	0,30792	0,36736	0,35046
K_{min}	0,17459	0,00263	0,89125	0,03952	0,11412	0,16141	0,25474
K_{MW}	0,29793	0,14679	0,98618	0,26827	0,26236	0,04109	0,29820
s	0,08514	0,08128	0,02794	0,05355	0,03001	0,04109	0,02751
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,52713	0,38236		0,41586	0,34240	0,15642	0,37542
G_Z			0,91041				
G_V	0,52713						

Abbildung 5.50 zeigt die graphische Darstellung der Grenzkorrelationskoeffizienten.

Aus der Abbildung 5.50 ergibt sich für die Unterscheidbarkeit der nächsten Nachbarn Vestolit B 7021, Solvic 374 MB ein Abstand zwischen G_E und G_V von 0,38338, der für eine Diskriminierung bei weitem ausreichend ist.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wieder ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen.

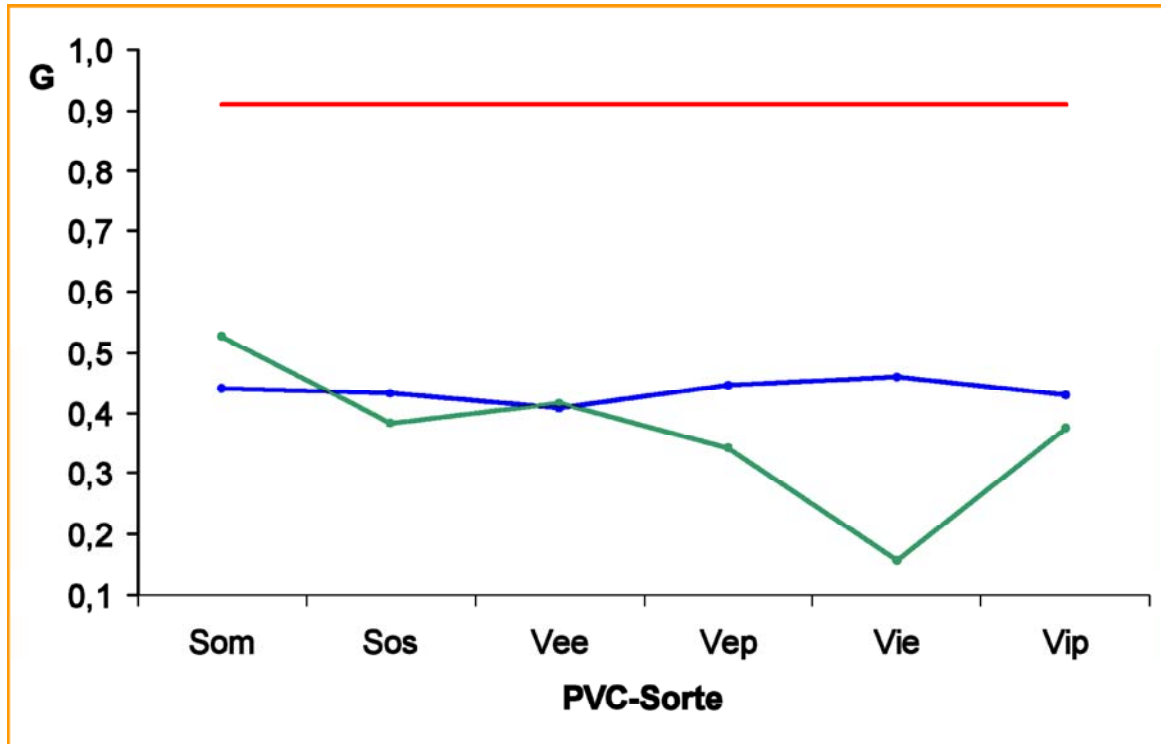


Abbildung 5.50: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit B 7021 mit Diamant-ATR-Technik

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,91041 - 0,01 = \mathbf{0,900}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Vestolit B 7021 sind in Tabelle 5.46 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.46: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit B 7021 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,91041	>	0,900	>	0,52713
$P = 1,00000$				

Solvic 266 SF (Sos)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind im Fall von Solvic 266 SF in den Tabellen 5.47 und 5.48 zusammengefasst. Der verwendete Wellenzahlbereich lag zwischen 3000 und 580 cm^{-1} .

Abbildung 5.51 zeigt die graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Tabelle 5.47: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 266 SF mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,96112	0,99933	0,95855	0,96607	0,93763	0,94746	0,95948
K_{min}	0,92913	0,99170	0,92761	0,93728	0,90631	0,91489	0,93199
K_{MW}	0,95229	0,99811	0,94964	0,95827	0,92857	0,93796	0,95177
s	0,00898	0,00201	0,00895	0,00803	0,00911	0,00924	0,00764
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,97832		0,97557	0,98154	0,95497	0,96475	0,97392
G_E		0,99229					

Tabelle 5.48: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 266 SF mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,96725	0,99933	0,95555	0,96494	0,93983	0,95748	0,95748
K_{min}	0,94674	0,99170	0,94440	0,95474	0,91983	0,93315	0,93315
K_{MW}	0,95421	0,99811	0,95223	0,96021	0,93087	0,93946	0,93946
s	0,00365	0,00201	0,00226	0,00256	0,00442	0,00495	0,00495
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,96405		0,95836	0,96727	0,94266	0,95337	0,95337
G_Z		0,99229					
G_V	0,98154						

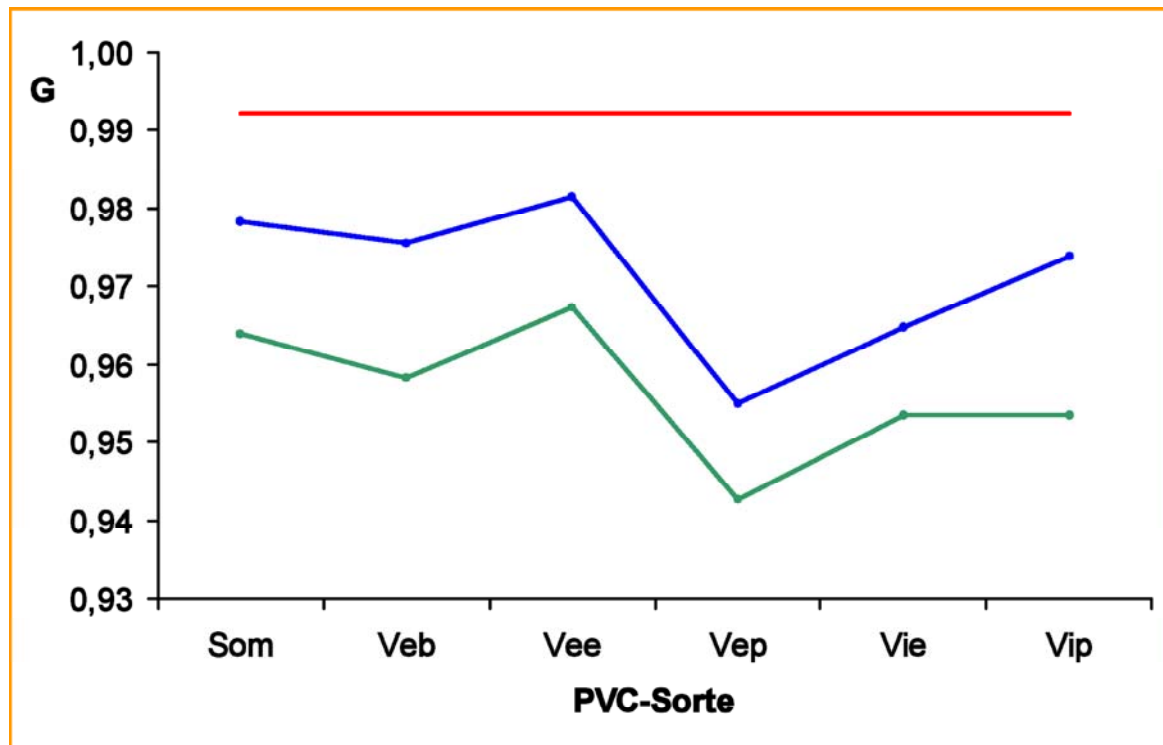


Abbildung 5.51: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 266 SF mit Diamant-ATR-Technik

In diesem Fall steht Vestolit E 7031 am nächsten zu Solvic 266 SF. Der Abstand $G_Z - G_V$ betrug 0,01075.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde die Gleichung 5.8 verwendet.

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,99229 + 0,98154) = \mathbf{0,987}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Solvic 266 SF sind in Tabelle 5.49 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.49: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 266 SF mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99229	>	0,987	>	0,98154
$P = 0,99884$				

Solvic 374 MB (Som)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind im Fall von Solvic 374 MB in den Tabellen 5.25 und 5.26 angegeben. Der verwendete Wellenzahlbereich

lag zwischen 2950 und 1420 cm^{-1} .

Tabelle 5.50: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 374 MB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 1420 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,99958	0,95954	0,98660	0,98060	0,92366	0,97099	0,98594
K_{min}	0,99519	0,94100	0,97662	0,97392	0,90933	0,93911	0,97018
K_{MW}	0,99843	0,94899	0,98386	0,97868	0,91860	0,95126	0,97685
s	0,00102	0,00411	0,00211	0,00109	0,00409	0,00761	0,00402
$G_o^{e \rightarrow f}$		0,96005	0,98955	0,98161	0,92961	0,97174	0,98766
G_Z	0,99569						

Tabelle 5.51: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 374 MB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 1420 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)

	Som	Sos	Veb	Vee	Vep	Vie	Vip
K_{max}	0,99958	0,95834	0,98692	0,98240	0,93819	0,97124	0,98069
K_{min}	0,99519	0,90063	0,98204	0,97171	0,88769	0,93846	0,97454
K_{MW}	0,99843	0,94381	0,98453	0,97821	0,91724	0,95052	0,97702
s	0,00102	0,01638	0,00091	0,00291	0,01332	0,00548	0,00158
$G_o^{f \rightarrow e}$		0,99129	0,98699	0,98623	0,95275	0,96590	0,98146
G_Z	0,99569						
G_V	0,99129						

Abbildung 5.52 zeigt die graphische Darstellung der Grenzwerte.

Am nächsten zu Solvic 374 MB steht Solvic 266 SF. Der Abstand zwischen G_Z und G_V betrug 0,0044.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wiederum die Gleichung 5.8 verwendet, und das Ergebnis auf drei Stelle nach dem Komma gerundet.

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,99569 + 0,99129) = \mathbf{0,993}$$

Der Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Solvic 374 MB sind in Tabelle 5.52 noch einmal zusammengefasst.

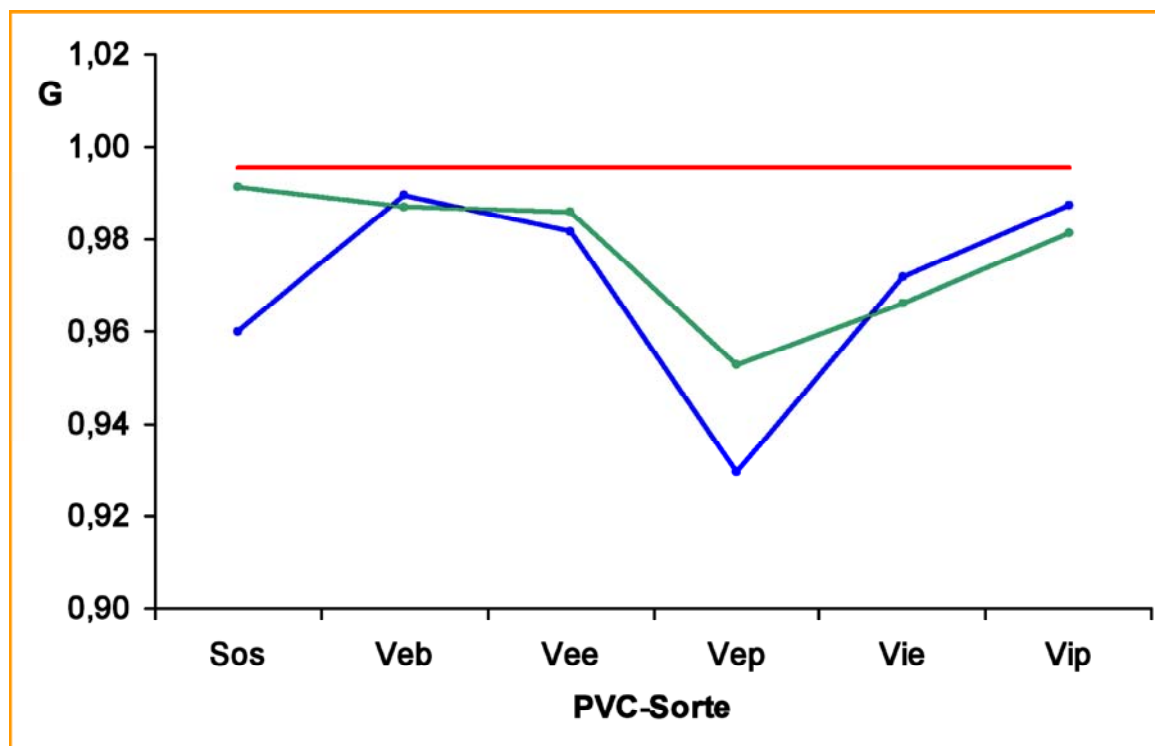


Abbildung 5.52: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 374 MB mit Diamant-ATR-Technik

Tabelle 5.52: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 374 MB mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99569	>	0,993	>	0,99129
$P = 0,99599$				

5.1.3.4 Identifizierungsverfahren

Die Identifizierung wird wiederum in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten findet die Überprüfung statt, ob es sich allgemein um PVC handelt. Hierbei wird gegen den Grenzwert G_{PVC} (0,88) geprüft, und im zweiten wird dann die spezielle PVC-Sorte gegen den für jede einzelne Sorte charakteristischen Grenzwert G_E geprüft.

Die Parameter für die Identifizierung sind in Tabelle 5.53 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.53: Parameter für die Bibliothekskalibration an Hand der Diamant-ATR-Technik

Schritt	Sortenvorgabe	Wellenzahlbereich	G_E	P
1	PVC (alle Sorten)	4000 - 540 cm^{-1}	0,880	-
2	Solvic 374 MB	2950 - 1420 cm^{-1}	0,993	0,99599
	Solvic 266 SF	3000 - 580 cm^{-1}	0,987	0,99884
	Vestolit B 7021	1070 - 1000 cm^{-1}	0,900	1,00000
	Vestolit E 7031	1600 - 1530 cm^{-1}	0,970	0,99743
	Vestolit P 1330 K	825 - 750 cm^{-1}	0,986	1,00000
	Vinnol E 70 CQ	2950 - 2900 cm^{-1}	0,990	0,99913
	Vinnol P 70	3000 - 580 cm^{-1}	0,997	0,99921

Bei der Bibliothekskalibration zeigt es sich, dass die Entscheidungsgrenze und die Verwechslungsgrenze wesentlich enger zusammenliegen als im Fall der Messung mit diffuser Reflexion. Das heißt, dass das Kalibrationsmodell mit den Diamant-ATR-Spektren im Vergleich zum Kalibrationsmodell mit den Diffusen-Reflexions-Spektren möglicherweise weniger robust ist und empfindlicher gegenüber Störungen ist. Die Methode an sich ist jedoch voll funktionstüchtig, was auch die nachfolgende Überprüfung der Bibliothekskalibration zeigt.

5.1.3.5 Überprüfung der Bibliothekskalibration

Um die Empfindlichkeit und Robustheit der Bibliothekskalibration zu überprüfen, wurde ebenso wie bei der Diffuse-Reflexions-Technik vorgegangen: es wurde im ersten Schritt von jeder PVC-Sorte willkürlich eine Charge ausgewählt, und diese IR-spektroskopisch gemessen. Für die korrekte Identifizierung muss der ermittelte Korrelationskoeffizient K größer sein als der Grenzwert G_E . Die Ergebnisse sind in Tabelle

5.54 zusammengestellt.

Tabelle 5.54: Überprüfung der Bibliothekskalibration für alle 7 PVC-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik

PVC-Sorte	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
Solvic 374 MB	1	0,9996	0,880	JA
	2	0,9996	0,993	JA
Solvic 266 SF	1	0,9944	0,880	JA
	2	0,9983	0,987	JA
Vestolit B 7021	1	0,9994	0,880	JA
	2	0,9981	0,900	JA
Vestolit E 7031	1	0,9980	0,880	JA
	2	0,9828	0,970	JA
Vestolit P 1330 K	1	0,9980	0,880	JA
	2	0,9973	0,986	JA
Vinnol E 70 CQ	1	0,9978	0,880	JA
	2	0,9995	0,990	JA
Vinnol P 70	1	0,9986	0,880	JA
	2	0,9989	0,997	JA

Für den zweiten Überprüfungsschritt wurden PVC-Proben herangezogen, die noch nicht bei der Erstellung der Bibliothekskalibration berücksichtigt worden waren. Außer diesen wurden noch zwei pulverförmige anorganische Additive mit der Methode überprüft, die so wie PVC-Pulver aussahen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.55 dargestellt.

Drei der PVC-Proben wurden einwandfrei erkannt, bei zweien konnte die angenommene Sorte nicht bestätigt werden. Der Grund dafür war eine Verunreinigung der Probe 3 mit Teflon. Bei Probe 5 muss ebenfalls eine etwaige Verunreinigung in Betracht gezogen werden. Die zwei anorganischen Additive, Juralin MJ 3 ($CaCO_3$) und Martinal OL 104/LE ($Al(OH)_3$), wurden eindeutig als nicht identisch mit PVC erkannt.

Tabelle 5.55: Überprüfung der Bibliothekskalibration für 5 unbekannte PVC-Proben und für 2 pulverförmige anorganischen Additive an Hand der Diffuse-Reflexions-Technik

PVC-Sorte	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
1. Vestolit B 7021 Probe aus Großtank/Silo	1	0,9991	0,880	JA
	2	0,9963	0,900	JA
2. Solvic 374 MB Probe aus Silo	1	0,9995	0,880	JA
	2	0,9989	0,993	JA
3. Vestolit B 7021 verunreinigt mit Teflon	1	0,9872	0,880	JA
	2	0,4537	0,900	Nein
4. Solvic 374 MB unbekannte Herkunft	1	0,9975	0,880	JA
	2	0,9988	0,993	JA
5. Vestolit B 7021 unbekannte Herkunft	1	0,9969	0,880	JA
	2	0,7404	0,900	Nein
6. Juralin MJ 3 $CaCO_3$	1	0,0176	0,880	Nein
	2	0,0177	0,997	Nein
7. Martinal OL 104/LE $Al(OH)_3$	1	0,0355	0,880	Nein
	2	0,4209	0,900	Nein

Als Schlussfolgerung kann gesagt werden, dass die mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik durchgeführte Identitätskontrolle der unterschiedlich hergestellten PVC-Sorten ebenfalls sehr gut funktioniert. Es müssen lediglich schärfere Grenze gesetzt werden.

5.2 Identitätskontrolle der unterschiedlichen Weichmacher

Für die Untersuchungen standen insgesamt 8 unterschiedliche Weichmacher-Sorten zur Verfügung, davon vier Phthalatweichmacher, drei Phosphatweichmacher und ein Weichmacher natürlicher Herkunft (s. Tabelle 5.56).

Es standen insgesamt 69 Chargen von 8 unterschiedlichen Weichmacher-Sorten zur Verfügung. Bei allen Weichmachern handelt es sich um flüssige Produkte, deren Spektren im Mittleren Infrarot mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommen wurden.

Tabelle 5.56: Zur Verfügung stehende Weichmacher-Sorten

Nr.	Name	Chargen	Hersteller	Art
1	Palatinol AH	3	BASF	Di-isooctyl-phthalat (DOP) oder Di-(ethyl-hexyl)-Phthalat (DEHP). Ester zwischen der Phthalsäure und Isooctylalkoholen, Isomerengemisch.
2	Palatinol N	21	BASF	Di-isononyl-phthalat (DINP), Ester zwischen der Phthalsäure und Isononylalkoholen, Isomerengemisch
3	Witamol 110	19	Oxeno	Reines lineares Phthalat aus Alkoholen mit 6 - 10 Kohlenstoffatomen, Isomerengemisch
4	Ultramoll PP	3	Bayer	Phthalsäurepolyester, Polymerweichmacher
5	Disflammol DPO	1	Bayer	Di-phenyl-isooctyl-phosphat. Flammhemmender Weichmacher
6	Disflammol DPK	3	Bayer	Di-phenyl-kresyl-phosphat. Flammhemmender Weichmacher
7	Reofos 50	8	Great Lakes	Tri-phenyl-phosphat, ein Teil der Phenolringe isopropyliert
8	Drapex 39	11	Crompton	Epoxyliertes Sojabohnenöl

Die Situation, was die Identifizierung betrifft, ist hier eine völlig andere als beim PVC. Beim PVC lagen im wesentlichen von der Grundsubstanz her chemisch einheitliche Verbindungen vor, so dass im Mittleren Infrarot nur an Hand einiger weniger spezifischen Absorptionsbanden, die auf Zusatzstoffe zurückzuführen sind, diskriminiert werden konnte. Die einzelnen Weichmacher-Sorten unterscheiden sich jedoch chemisch deutlich. Diese chemisch-strukturellen Unterschiede führen immer zu spektroskopischer Unterscheidbarkeit, so dass eine Diskriminierung in diesem Fall wesentlich unproblematischer ist. Chemisch können drei unterschiedlichen Grundtypen differenziert werden: Weichmacher auf Basis von Phthalsäure (Phthalsäureester), Weichmacher auf Basis von Phosphorsäure (Phosphorsäureester) und Weichmacher auf Basis von natürlicher Herkunft.

5.2.1 Clusteranalyse der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten

Die flüssigen Weichmacherproben wurden im Nahen Infrarot mit Hilfe des NIRVIS-Spektrometers der Firma BÜCHI im Küvettenkanal mit einer 1 mm Quarzküvette und im Mittleren Infrarot mit Hilfe des Spectrum-One Spektrometers der Firma Perkin-Elmer mit einer Diamant-ATR-Einheit vermessen. Bei allen Chargen wurden zusätzlich 2 Wiederholmessungen durchgeführt. Alle Spektren wurden mit Hilfe des BÜCHI - Programms NIRCAL ausgewertet. Bei der Kalibration wurden ca. 2/3 der Spektren in das Kalibrationsset und 1/3 in ein unabhängiges Validationsset aufgenommen.

5.2.1.1 Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Nahen Infrarot

Abbildung 5.53 zeigt die NIR-Originalspektren aller Weichmacher-Sorten, einschließlich aller Chargen, wobei eine zweifache Wiederholmessung durchgeführt wurde. Die verschiedenen Weichmacher-Sorten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

Die drei Grundtypen der Weichmacher, Phthalsäureester, Phosphorsäureester und Weichmacher natürlicher Herkunft, unterscheiden sich im Nahen Infrarot so deutlich, dass eine Diskriminierung schon mit bloßem Auge leicht möglich ist, z.B. an der intensiven Bande bei ca. 6000 cm^{-1} (s. Abbildung 5.53).

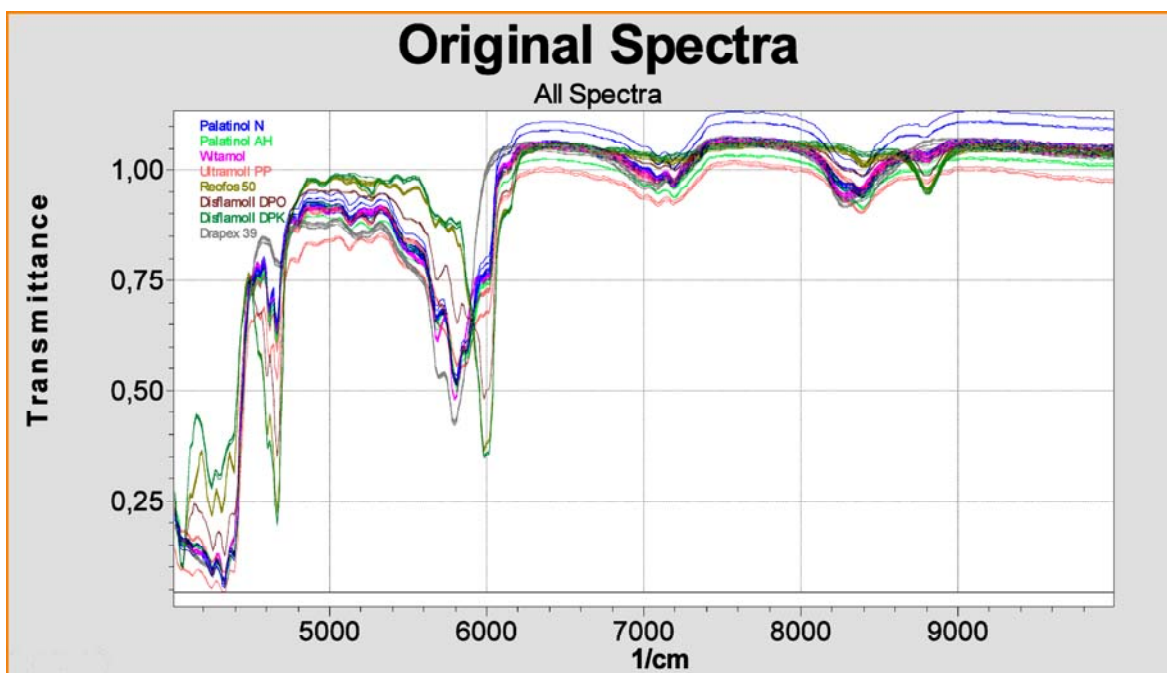


Abbildung 5.53: NIR-Originalspektren der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten

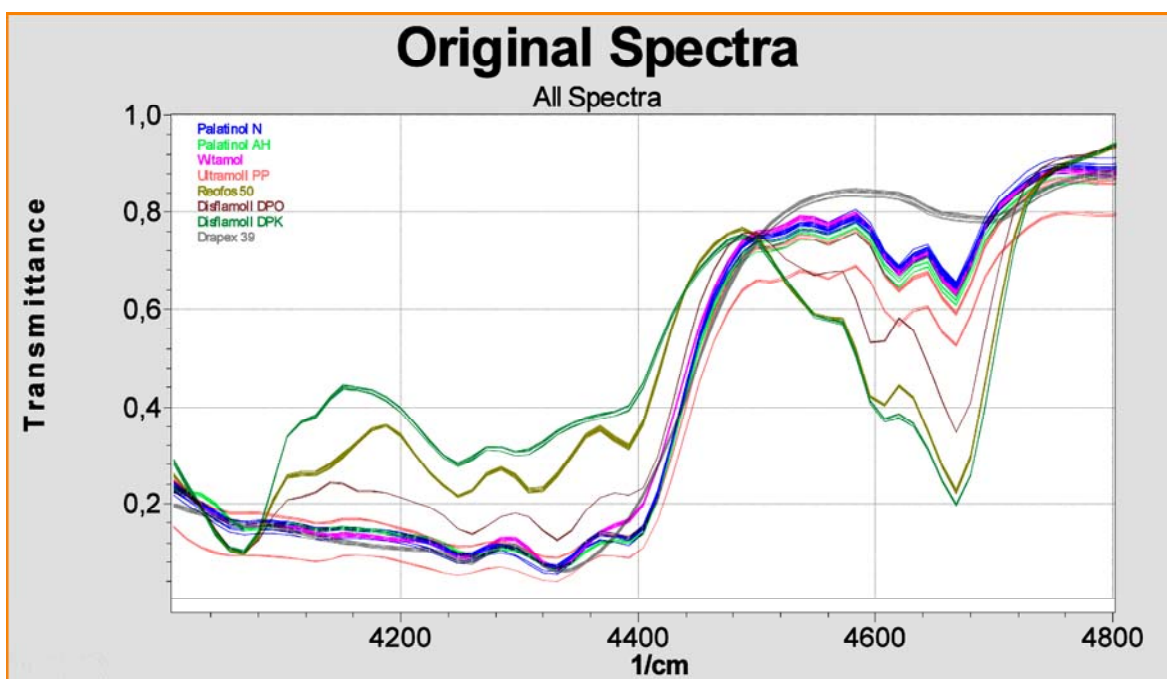


Abbildung 5.54: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.53 im Spektralbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 4800 cm^{-1}

Sowohl innerhalb der Gruppe der Phosphatweichmacher wie auch der Phthalatweichmacher treten chemische Unterschiede, z.B. bezüglich des Alkoholrests, auf. Diese führen zu Intensitätsänderungen, die bei einer Messung in Transmission, die sich durch eine gute Reproduzierbarkeit auszeichnet, mit hoher Genauigkeit erfasst und entsprechend für die Diskriminierung genutzt werden können.

So können sowohl in Abbildung 5.54 wie auch in Abbildung 5.55 deutliche Unterschiede zwischen den Phosphatweichmachern Reofos 50, Disflammol DPO und Disflammol DPK erkannt werden.

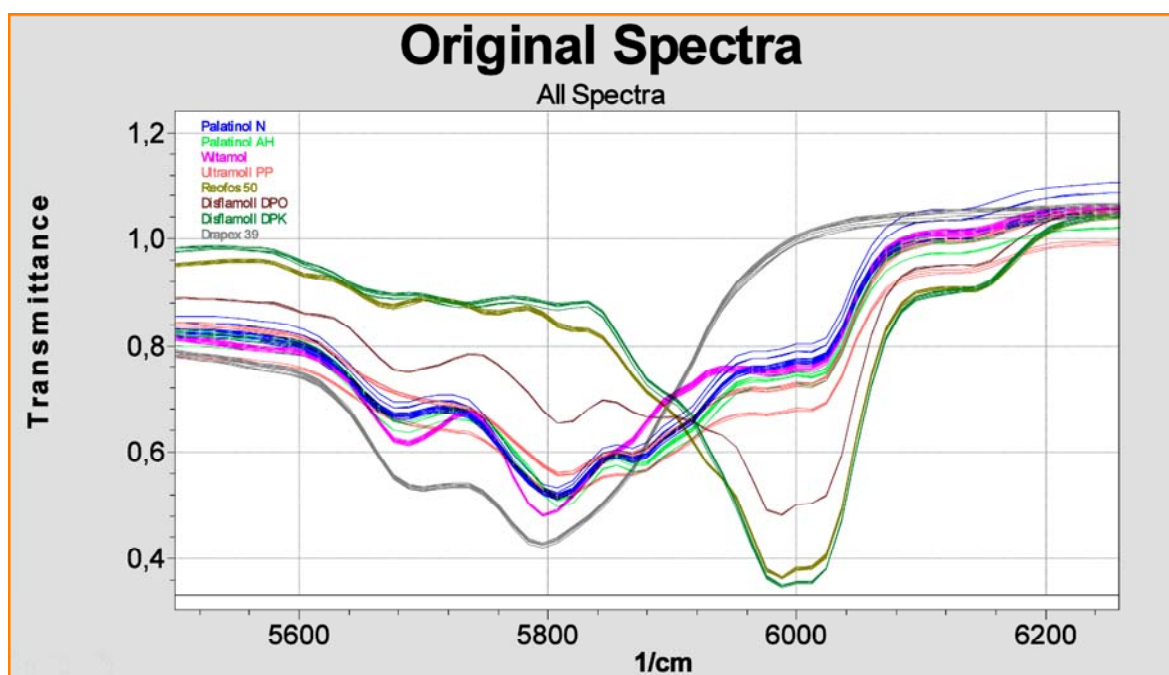


Abbildung 5.55: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.53 im Spektralbereich zwischen 5500 cm^{-1} und 6250 cm^{-1}

Unterschiede zwischen den Phthalatweichmachern finden sich hauptsächlich im Bereich des ersten CH-Valenz-Obertons (s. Abbildung 5.55). Drapex 39, epoxiliertes Sojabohnenöl, ist hierbei deutlich von den anderen Weichmacher-Sorten zu differenzieren.

Auch im Bereich des zweiten CH-Valenz-Obertons im Bereich von 8000 cm^{-1} bis 9000 cm^{-1} finden sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Weichmachertypen (s. Abbildung 5.56).

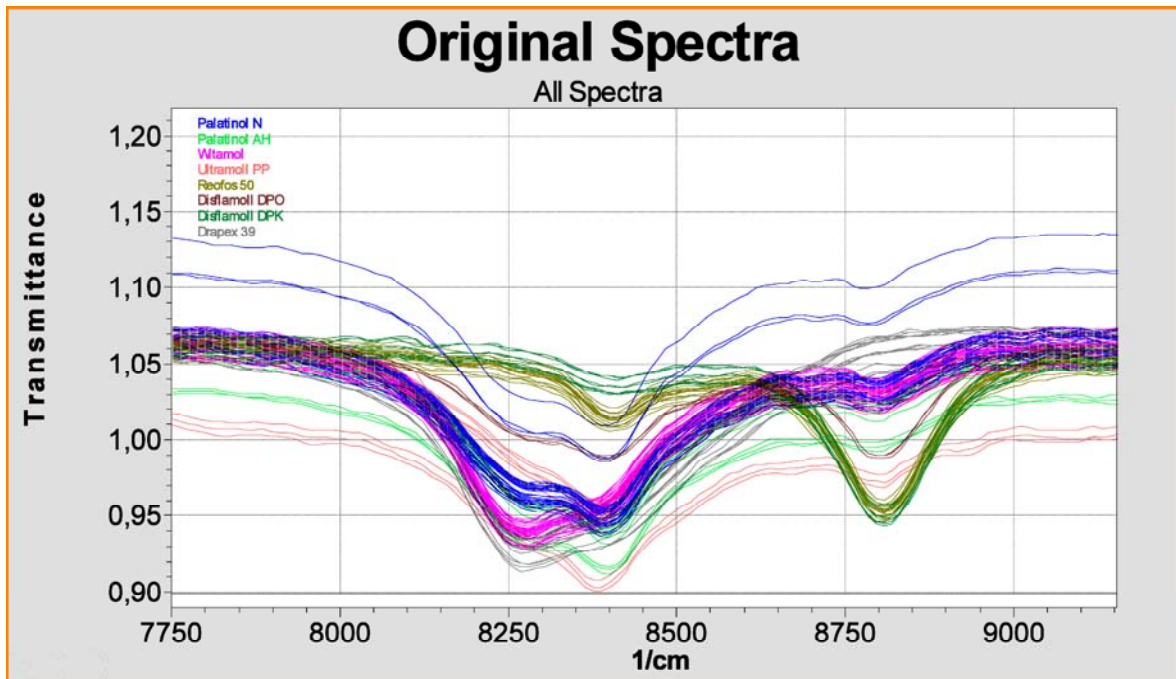


Abbildung 5.56: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.53 im Spektralbereich zwischen 7750 cm^{-1} und 9150 cm^{-1}

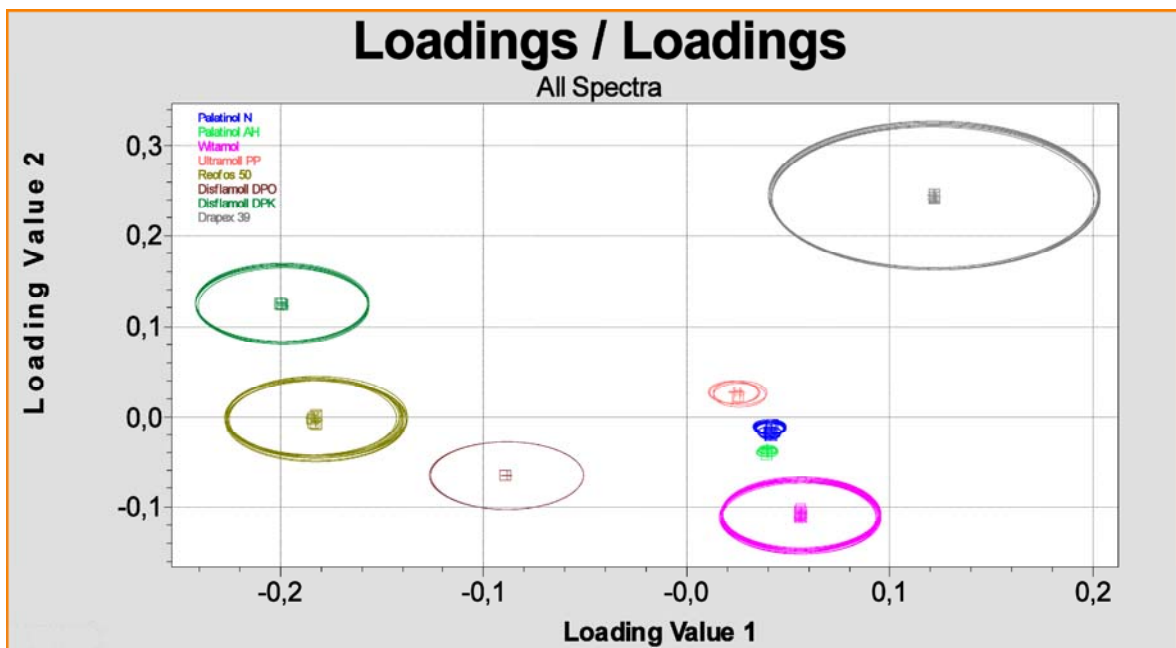


Abbildung 5.57: Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der NIR-Spektren der Weichmacher ($Q_{Clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Abbildung 5.57 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse in einem Koordinatensystem aus den beiden ersten Faktoren (nach Mean Centering). Als Datenvorbehandlung wurden MSC-Full (Multiplicative Scatter Corection Full), Normierung zwischen 0 und 1 und erste Ableitung nach Savitzky-Golay (9 Punkte) gewählt. In die Clusteranalyse gingen folgende Wellenlängenbereich ein: $4000 - 4400 \text{ cm}^{-1}$, $4460 - 4500 \text{ cm}^{-1}$, $4600 - 4700 \text{ cm}^{-1}$, $5600 - 5930 \text{ cm}^{-1}$, $6900 - 7100 \text{ cm}^{-1}$ und $8340 - 8570 \text{ cm}^{-1}$.

Das Ergebnis ist eindeutig und zeigt, dass ohne Einschränkung alle Weichmachertypen im Nahen Infrarot voneinander sehr gut diskriminiert werden können. Der die Kalibration charakterisierende Q_{Clu} -Wert beträgt in diesem Fall 0,94.

5.2.1.2 Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Mittleren Infrarot

Die Spektren wurden mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik aufgenommen. Hierbei wird der Diamant-Kristall mit einem Tropfen der flüssigen Probe vollständig bedeckt.

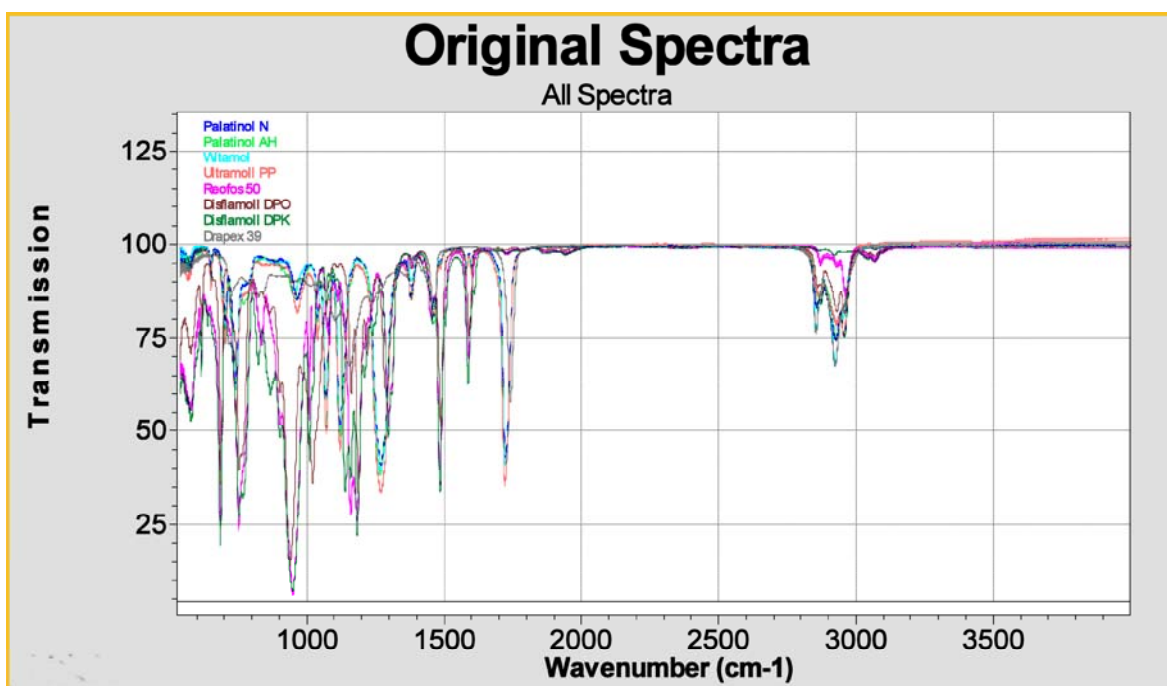


Abbildung 5.58: MIR-Originalspektren der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten

Die Situation ist ähnlich wie im Nahen Infrarot, das heißt, alle drei Haupttypen, Phthalsäureester, Phosphorsäureester und Weichmacher natürlicher Herkunft, lassen sich problemlos und eindeutig diskriminieren. Abbildung 5.58 zeigt die MIR-Spektren aller Weichmacher-Sorten, einschließlich aller Chargen, wobei eine zweifache Wiederholungsmessung durchgeführt wurde, so dass insgesamt 207 Spektren vorliegen.

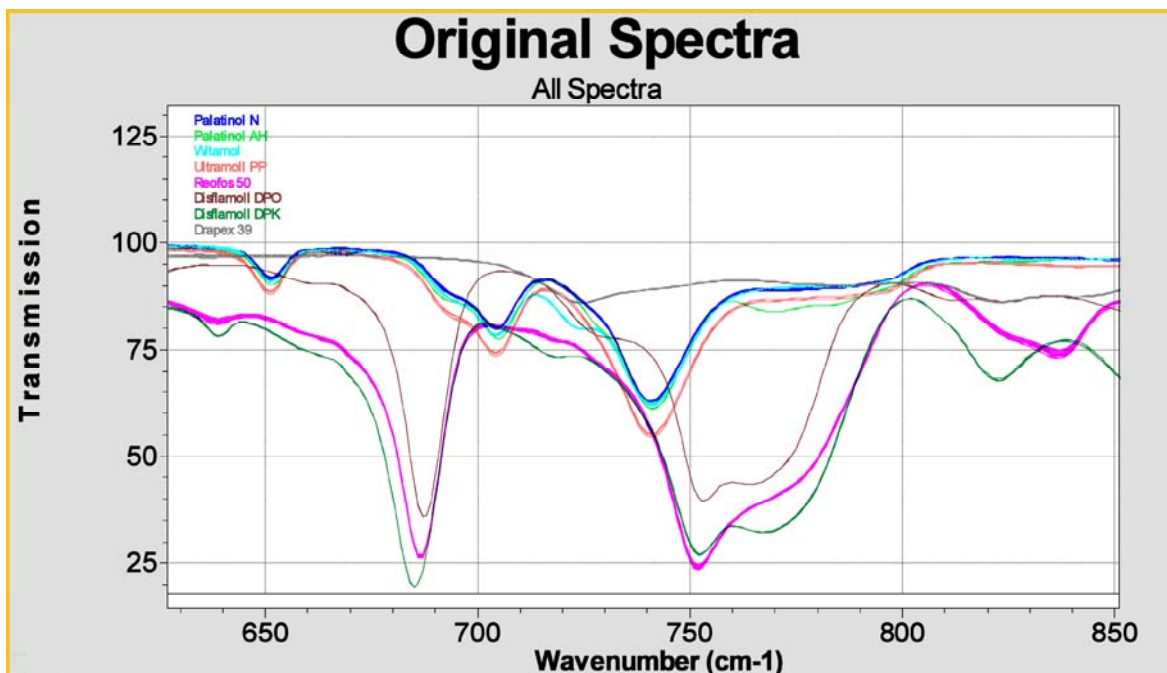


Abbildung 5.59: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.58 im Spektralbereich zwischen 630 cm^{-1} und 850 cm^{-1}

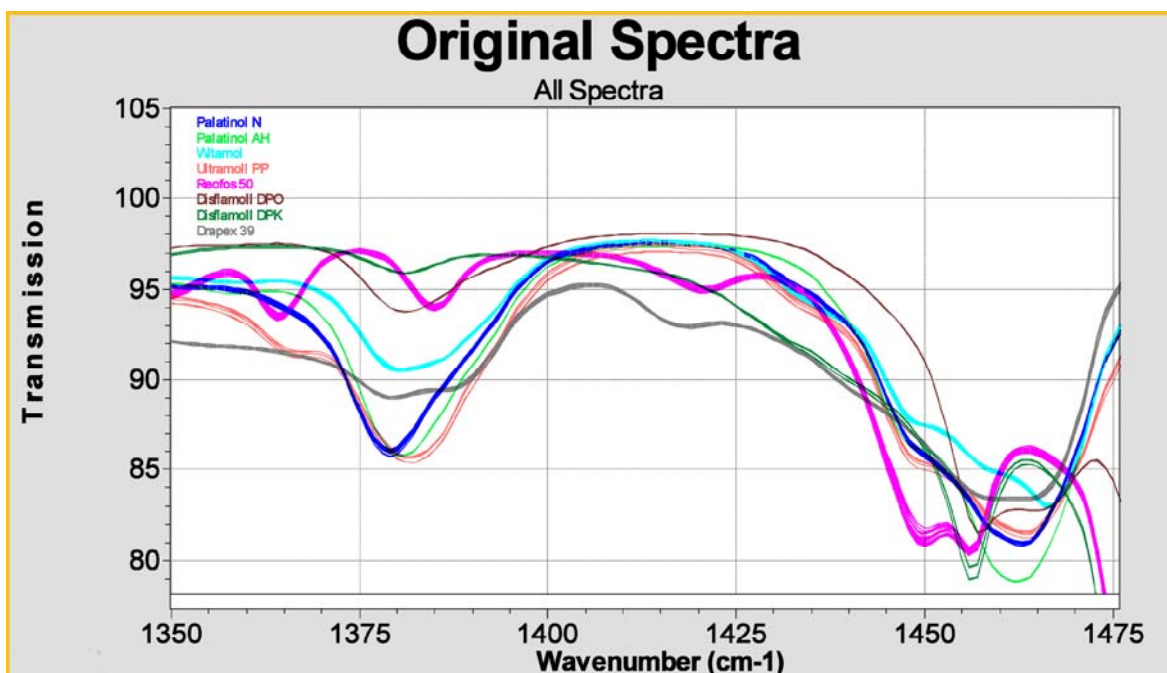


Abbildung 5.60: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.58 im Spektralbereich zwischen 1350 cm^{-1} und 1475 cm^{-1}

Die Unterschiede zwischen allen Phthalatweichmachern lassen sich im Spektralbereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} erkennen (s. Abbildung 5.60). Hier ist besonders anzumerken, dass die chemisch recht ähnlichen Typen Palatinol AH und Palatinol N an Hand der Intensität der Bande bei ca. 1420 cm^{-1} deutlich voneinander unterscheiden.

Auch im CH-Valenzschwingungsbereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} treten zwischen den verschiedenen Weichmachertypen charakteristische Unterschiede auf (s. Abbildung 5.61).

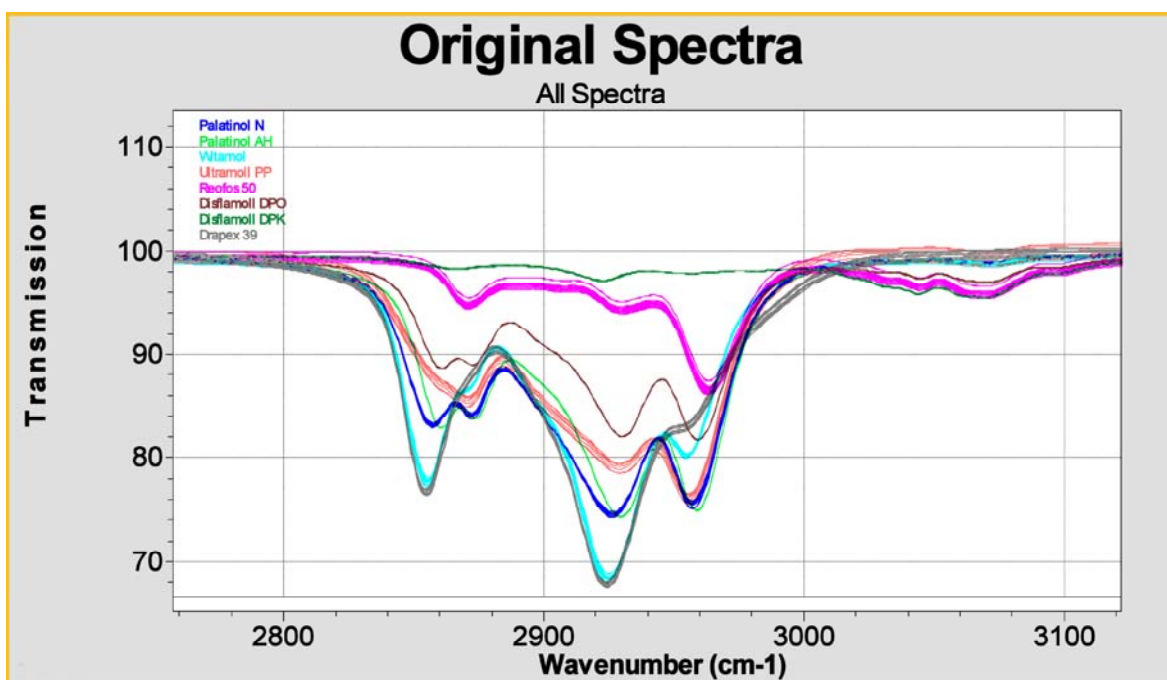


Abbildung 5.61: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.58 im Spektralbereich zwischen 2760 cm^{-1} und 3120 cm^{-1}

Abbildung 5.62 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse in einem Koordinatensystem mit den ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering). Als Datenvorbehandlung wurden gewählt: Absorbance $\text{Log}(1/x)$, Normierung zwischen 0 und 1, und erste Ableitung nach Savitzky-Golay (9 Punkte). In die Clusteranalyse gingen folgende Wellenzahlbereiche ein: $720 - 730\text{ cm}^{-1}$, $1340 - 1450\text{ cm}^{-1}$ und $2830 - 2852\text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 5.63 zeigt einen Ausschnitt von der Abbildung 5.62, wobei die Phosphatweichmacher besser zu erkennen sind. Drapex 39, epoxiliertes Sojabohnenöl, ist deutlich von den anderen Weichmacher-Sorten zu differenzieren.

Die Cluster-Analyse zeigt, dass die Differenzierung der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten im Mittleren Infrarot sehr gut möglich ist. In diesem Fall erreicht der Q_{clu} -Wert sogar 0,95, was deutlich besser als im Nahen Infrarot ist.

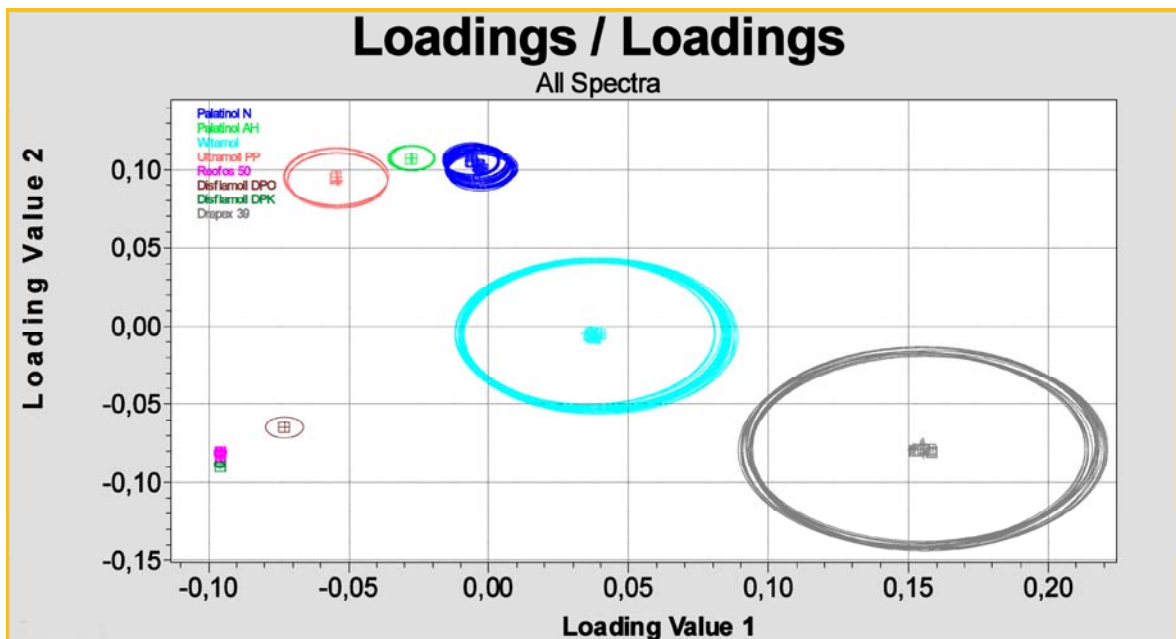


Abbildung 5.62: Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der MIR-Spektren der Weichmacher ($Q_{clu}=0,95$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

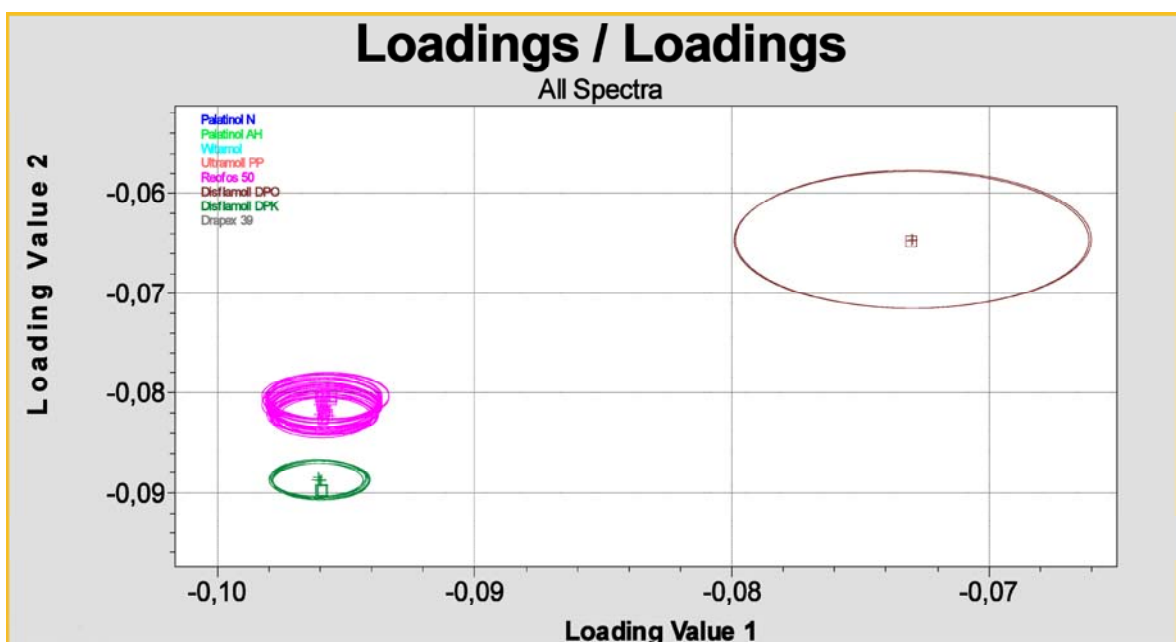


Abbildung 5.63: Ausschnitt von der Abbildung 5.62

5.2.2 Bibliothekskalibration im Mittleren Infrarot auf Basis der Korrelationskoeffizienten von unterschiedlichen Weichmachern

Die Identitätskontrolle wird wiederum auf Basis der Compare-Methode von Korrelationskoeffizienten aufgebaut.

Die Grenzkorrelationskoeffizienten wurden mit Hilfe der Formel 5.1, 5.2 und 5.3 auf Seite 123 berechnet. Tabelle 5.57 zeigt die entsprechenden t-Werte im Fall der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten.

Tabelle 5.57: t-Verteilungswerte der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten

Weichmacher-Sorte	Spektrenzahl	Freiheitsgrad	t - Wert
Palatinol AH	9	8	3,355
Palatinol N	63	62	2,657
Witamol 110	57	56	2,667
Ultramoll PP	9	8	3,355
Disflamoll DPK	9	8	3,355
Disflamoll DPO	3	2	9,925
Reofos 50	54	53	2,672
Drapex 39	33	32	2,738

Die Reproduzierbarkeit ist bei der Aufnahme von Spektren flüssiger Proben wesentlich höher als bei der Aufnahme von Spektren pulverförmiger Proben. Für die flüssigen Weichmacher-Sorten wurde daher folgende Regel aufgestellt. Wenn $G_Z - G_V < 0,002$ ist, wird die Entscheidungsgrenze G_E mit der Gleichung 5.8 berechnet und in die Mitte zwischen Zugehörigkeitsgrenze und Verwechslungsgrenze gelegt, ansonst wird ein Toleranzabschlag von $T = 0,001$ verwendet.

5.2.2.1 Anlegen von Bibliotheksspektren

Zunächst wurden Bibliotheksspektren der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten angelegt. Dazu wurden aus jeweils 3 Einzelmessungen der Chargen jeder Sorte aus der Tabelle 5.56 auf Seite 170 ein Mittelwertspektrum für die entsprechende Sorte errechnet. Nachfolgend sind alle Mittelwertspektren abgebildet.

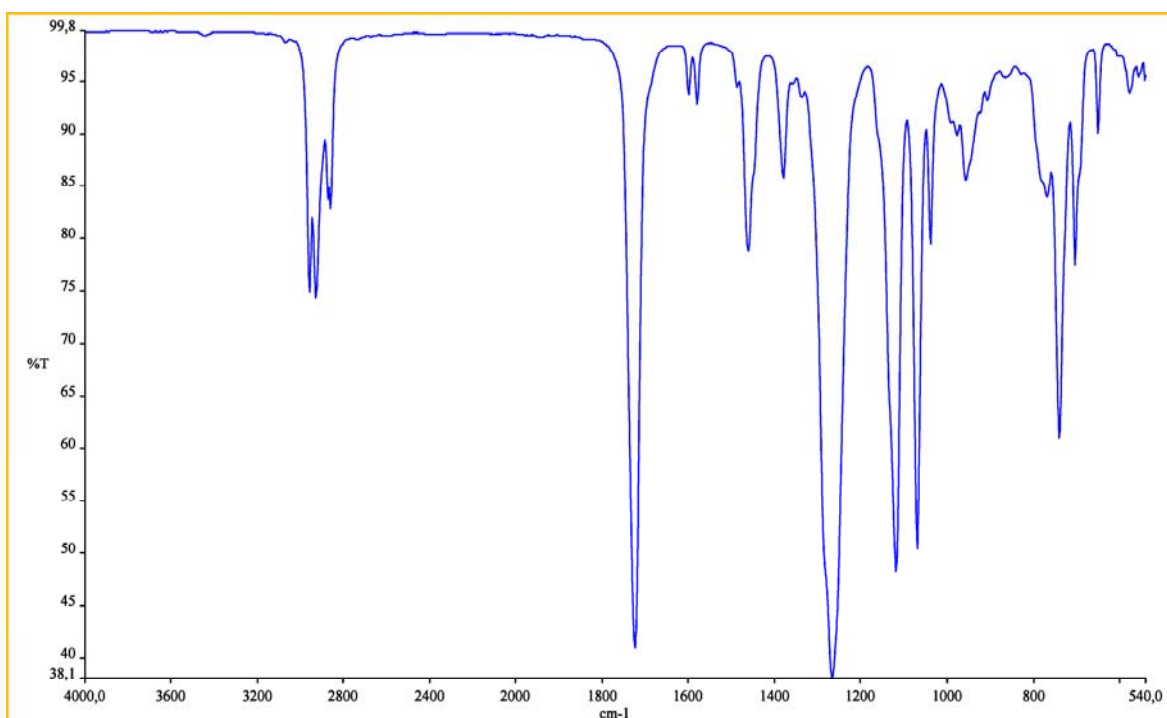


Abbildung 5.64: Mittelwertspektrum von Palatinol AH aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)

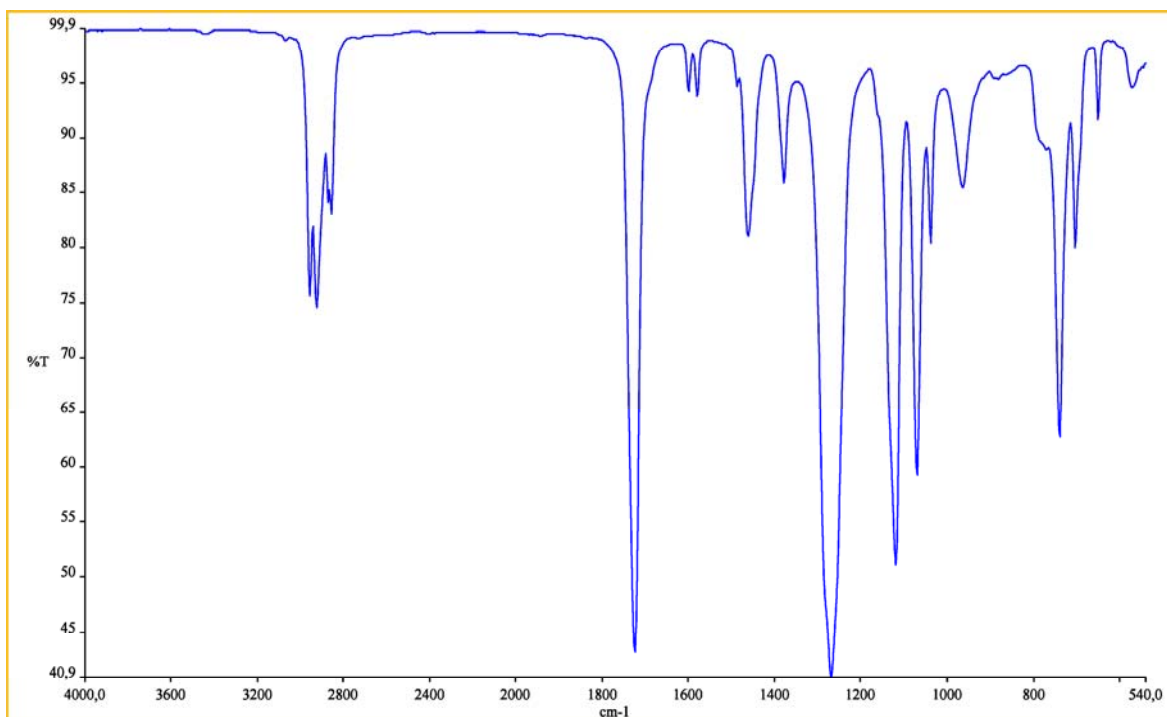


Abbildung 5.65: Mittelwertspektrum von Palatinol N aus jeweils 3 Einzelmessungen von 21 Chargen (63 Einzelspektren)

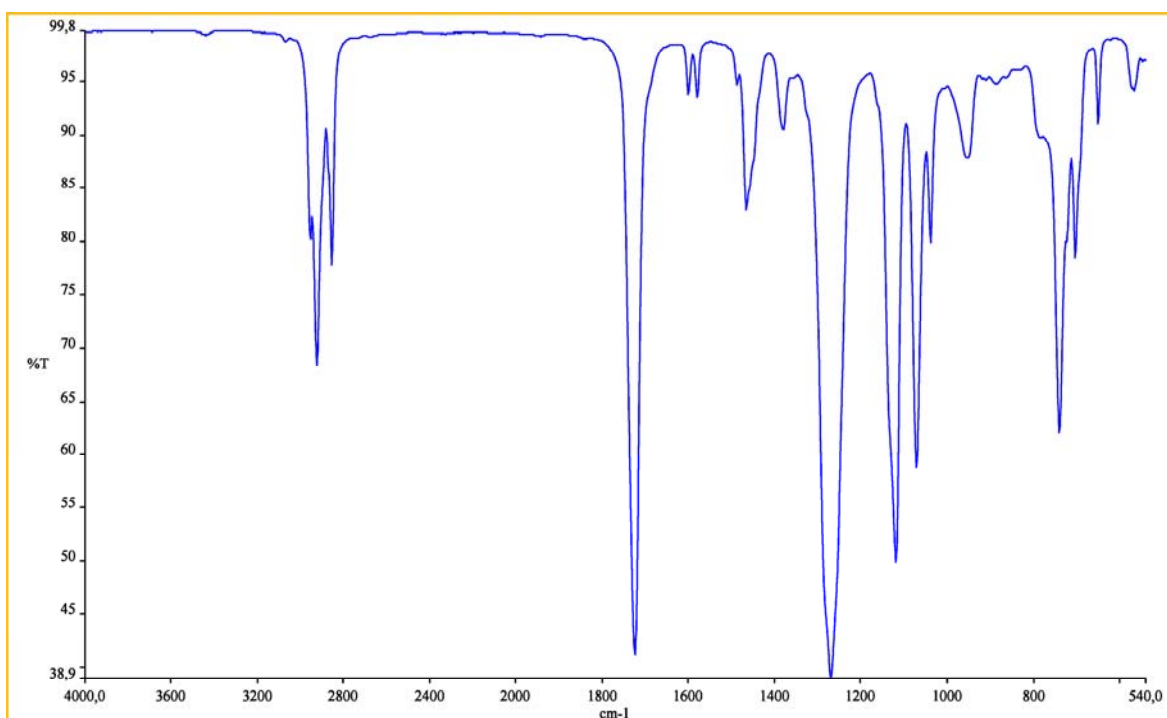


Abbildung 5.66: Mittelwertspektrum von Witamol 110 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 19 Chargen (57 Einzelspektren)

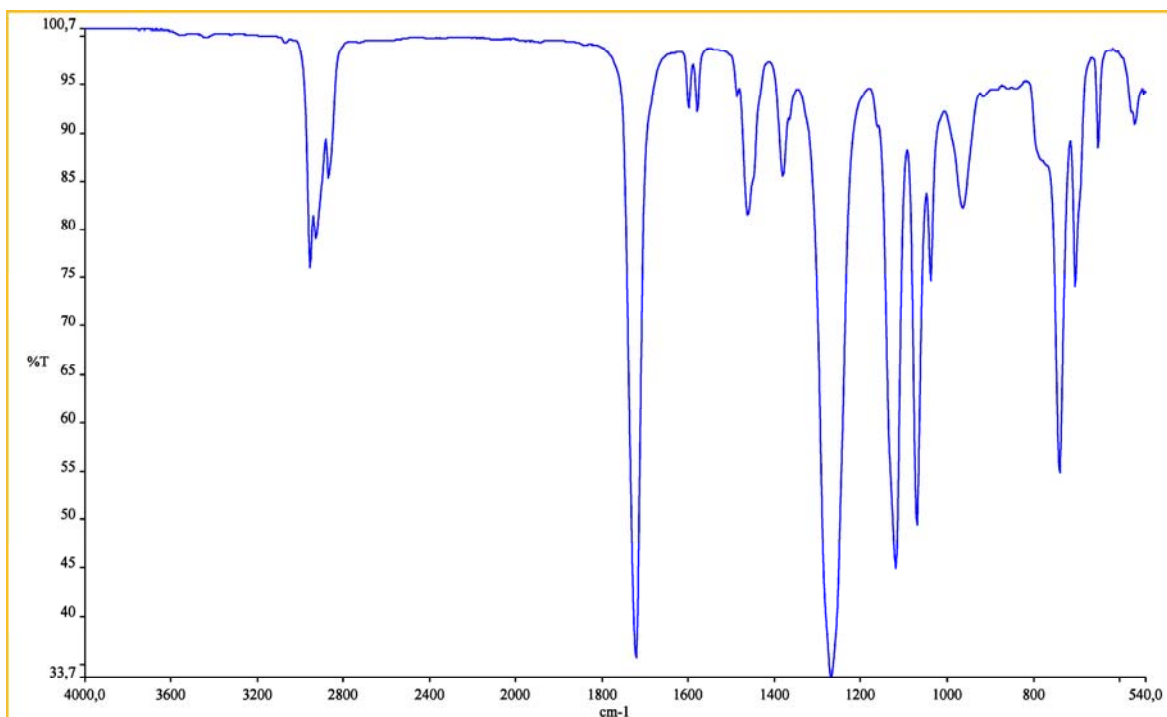


Abbildung 5.67: Mittelwertspektrum von Ultramoll PP aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)

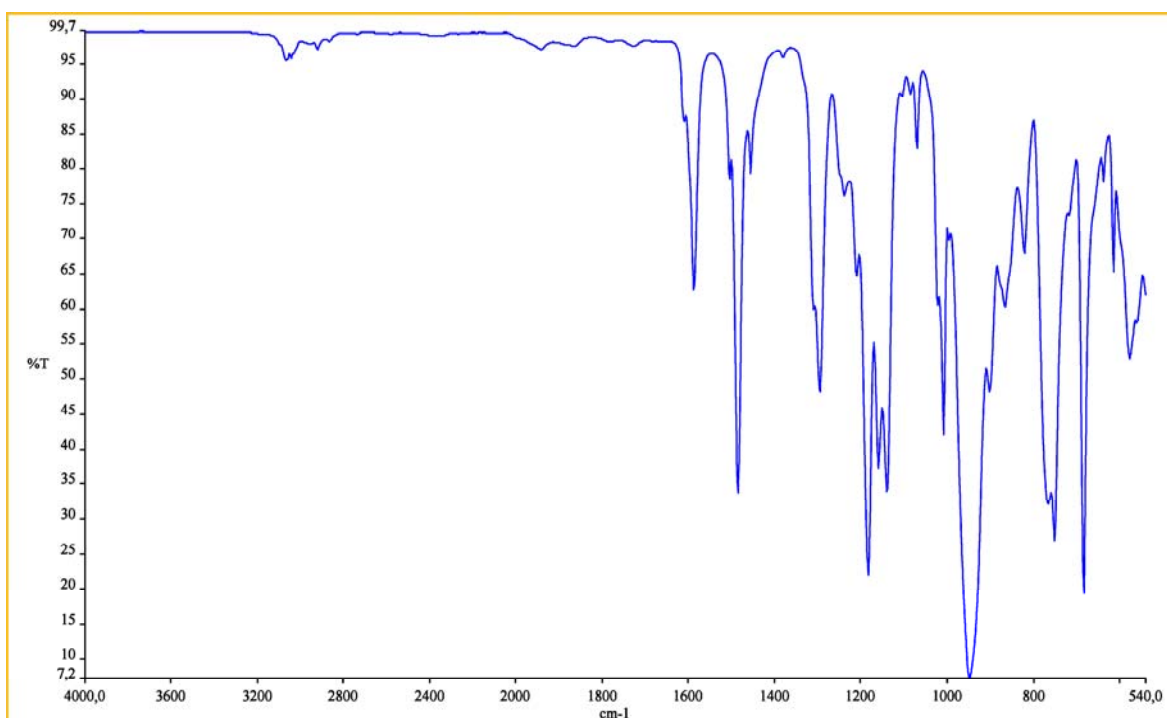


Abbildung 5.68: Mittelwertspektrum von Disflammol DPK aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)

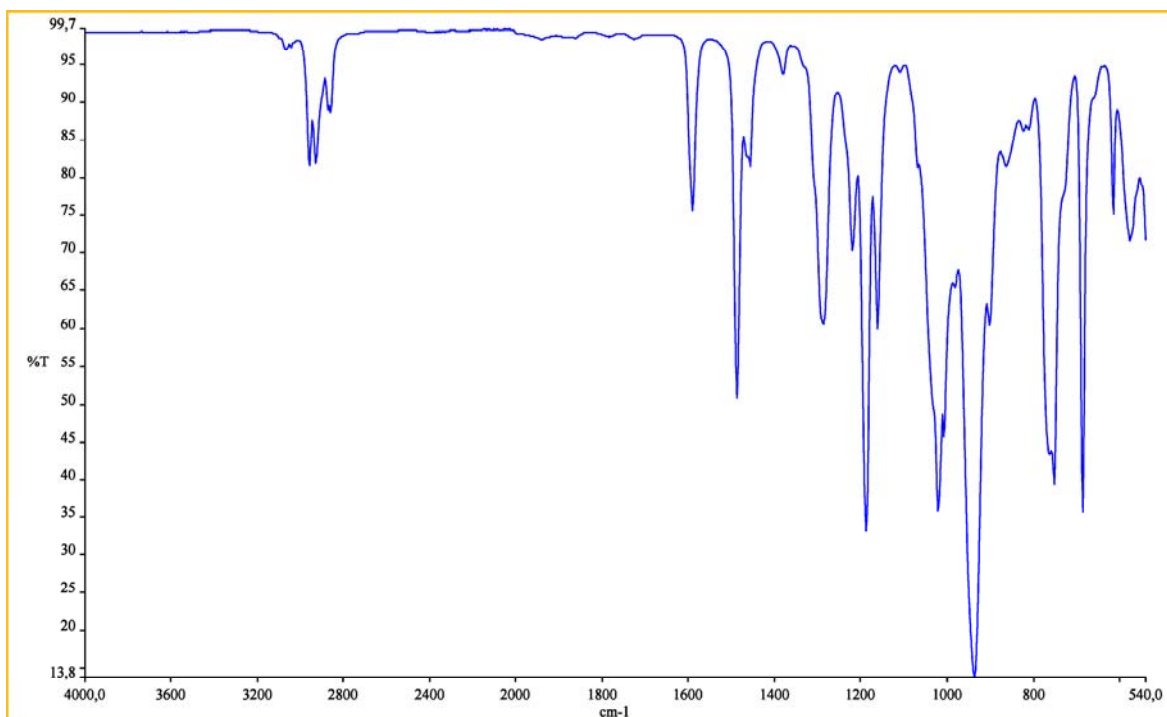


Abbildung 5.69: Mittelwertspektrum von Disflammol DPO aus jeweils 3 Einzelmessungen von 1 Charge (3 Einzelspektren)

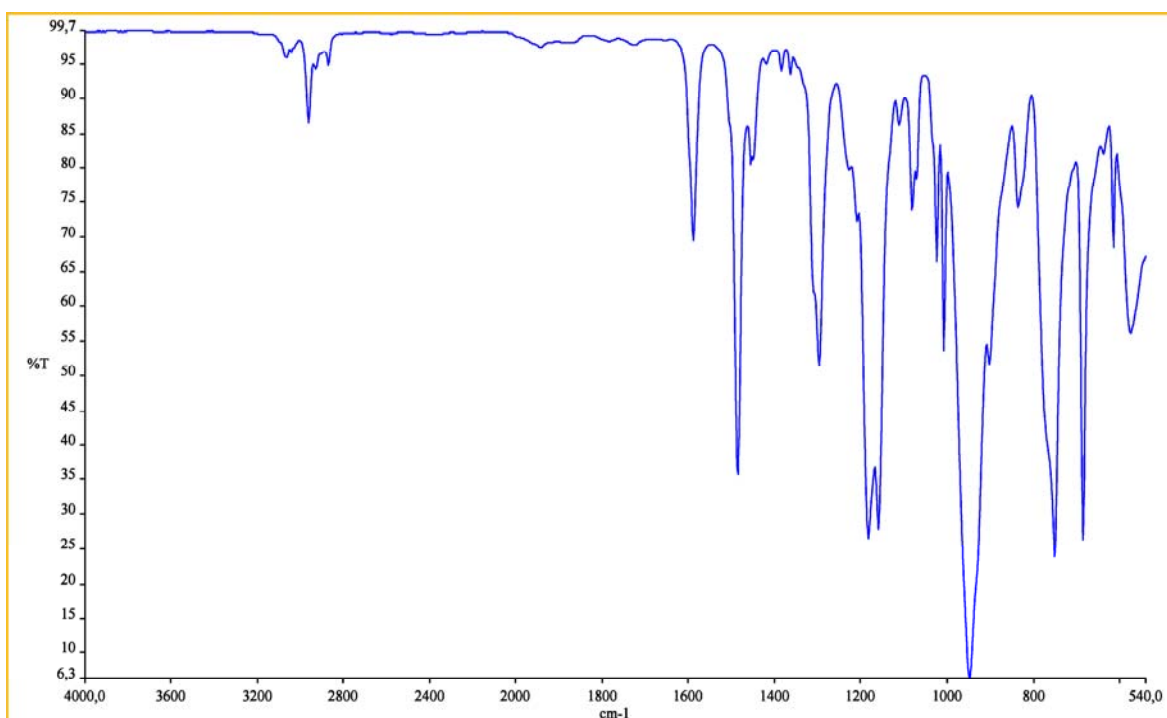


Abbildung 5.70: Mittelwertspektrum von Reofos 50 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)

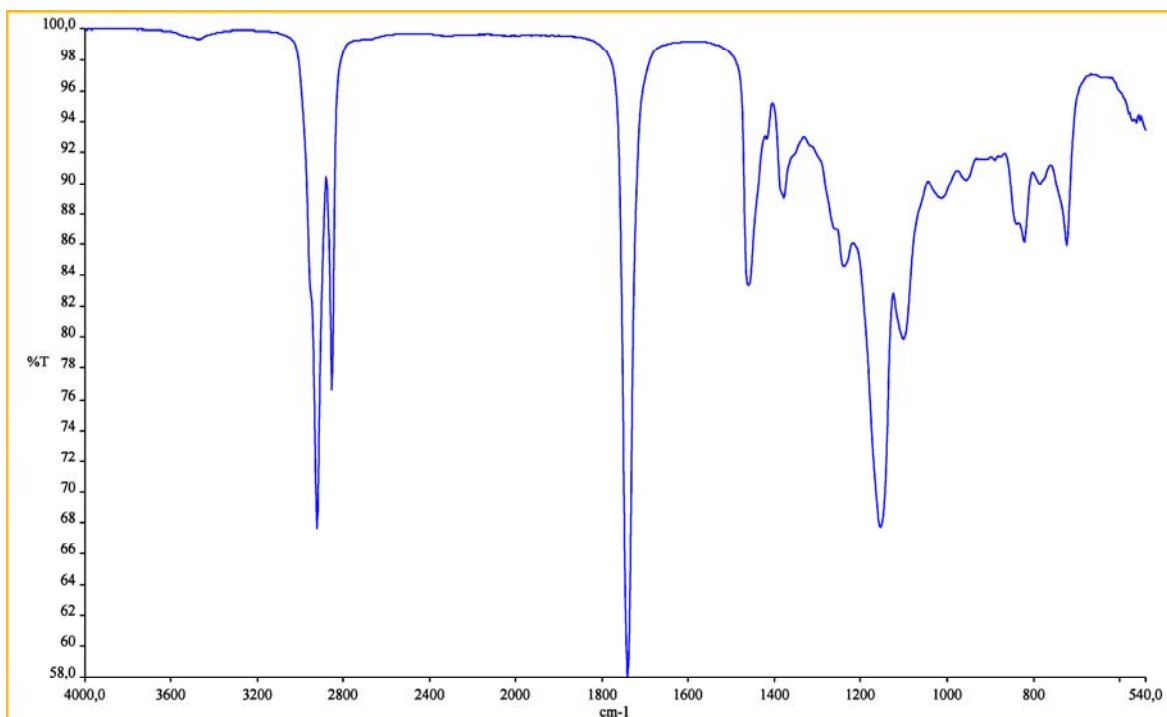


Abbildung 5.71: Mittelwertspektrum von Drapex 39 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 11 Chargen (33 Einzelspektren)

5.2.2.2 Grenzwerte für die Identifizierung des Weichmacher-Grundtyps

Es wurden alle aufgenommenen Einzelspektren einer Weichmacher-Sorte mit allen Bibliotheksspektren verglichen (dies ist in den einzelnen Zeilen der Tabellen 5.58 und 5.59 zu sehen), und die Korrelationskoeffizienten ermittelt. In den Spalten sind die unterschiedlichen Chargen einzelner Weichmacher-Sorten mit dem zugehörigen Bibliotheksspektrum verglichen. Ein Bibliotheksspektrum ist dabei das Mittelwertspektrum aller Einzelspektren einer Weichmacher-Sorte einschließlich aller zugehörigen Chargen. Die Berechnung wurde über den gesamten Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} durchgeführt.

Identifizierung als Phthalat-Weichmacher

Tabelle 5.58: Maximale, minimale, mittlere Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen der unterschiedlichen Phthalat-Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von $4000 - 540\text{ cm}^{-1}$

		Paa	Pan	Wit	Ult
Paa	K_{max}	0,999990	0,981369	0,945811	0,961798
	K_{min}	0,999984	0,980761	0,945030	0,961359
	K_{MW}	0,999988	0,980984	0,945330	0,961537
	G_{min}	0,999981	0,980059	0,944162	0,960959
Pan	K_{max}	0,981130	0,999977	0,975493	0,967743
	K_{min}	0,980744	0,999862	0,972240	0,965543
	K_{MW}	0,980925	0,999937	0,974107	0,966640
	G_{min}	0,980611	0,999838	0,971456	0,965168
Wit	K_{max}	0,948235	0,975794	0,999900	0,934292
	K_{min}	0,942333	0,972461	0,999644	0,926796
	K_{MW}	0,945191	0,973997	0,999805	0,930641
	G_{min}	0,941763	0,972097	0,999539	0,925111
Ult	K_{max}	0,963373	0,968892	0,932556	0,999945
	K_{min}	0,958144	0,962778	0,927419	0,999793
	K_{MW}	0,961445	0,966600	0,930731	0,999888
	G_{min}	0,953444	0,957343	0,922731	0,999671

Die Verwendeten Abkürzungen der Tabelle 5.58 sind im Folgenden erläutert:

Paa	- Palatinol AH;
Pan	- Palatinol N;
Wit	- Witamol 110;
Ult	- Ultramoll PP;
K	- Korrelationskoeffizient;
K_{max}	- maximaler Korrelationskoeffizient;
K_{min}	- minimaler Korrelationskoeffizient;
K_{MW}	- Mittelwert-Korrelationskoeffizient;
G_{min}	- untere Vertrauensgrenze.

In Tabelle 5.58 sind jeweils der größte, der kleinste und der mittelwert Korrelationskoeffizient zusammen mit der unteren Vertrauensgrenze dargestellt. Die blau markierten Korrelationskoeffizienten sind durch den Vergleich unterschiedlicher Chargen einzelner Phthalat-Weichmacher-Sorten mit eigenem Bibliotheksspektrum entstanden. Der rot markierte Korrelationskoeffizient ist der kleinste Korrelationskoeffizient.

Laut Tabelle 5.58 beträgt der kleinste Korrelationskoeffizient $\mathbf{K} = \mathbf{0,922731}$, so dass sich daraus der untere Grenzwert ($G_{Pht.W}$) von $\mathbf{0,92}$ für die Identifizierung als Phthalat-Weichmacher ergibt.

Identifizierung als Phosphat-Weichmacher

In Tabelle 5.59 sind jeweils der größte, der kleinste, der mittelwert Korrelationskoeffizient und die untere Vertrauensgrenze aufgelistet.

Die Verwendeten Abkürzungen der Tabelle 5.59 sind im vorigen Unterkapitel und im Folgenden erläutert.

Dik	- Disflammol DPK;
Dio	- Disflammol DPO;
Reo	- Reofos 50;

Tabelle 5.59: Maximale, minimale, mittelwert Korrelationskoeffizienten und unteren Vertrauensgrenze der Phosphat-Weichmacher über den Wellenzahlbereich von 4000 - 540 cm^{-1}

		Dik	Dio	Reo
Dik	K_{max}	0,999965	0,661510	0,832297
	K_{min}	0,999875	0,658184	0,825601
	K_{MW}	0,999933	0,660329	0,830008
	G_{min}	0,999789	0,655067	0,819064
Dio	K_{max}	0,660481	0,999994	0,726522
	K_{min}	0,660431	0,999990	0,726385
	K_{MW}	0,660450	0,999993	0,726464
	G_{min}	0,660184	0,999968	0,725762
Reo	K_{max}	0,839499	0,733082	0,999840
	K_{min}	0,823346	0,721055	0,999547
	K_{MW}	0,829665	0,726419	0,999699
	G_{min}	0,817196	0,716050	0,999427

Laut Tabelle 5.59 beträgt der kleinste Korrelationskoeffizient $K = 0,655067$, so dass sich daraus der untere Grenzwert ($G_{Pho.W}$) von **0,65** für die Identifizierung als Phosphat-Weichmacher ergibt.

5.2.2.3 Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten

Es geht in diesem Schritt darum, ob eine bestimmte Probe tatsächlich der ihr zugeordneten Sorte angehört, oder ob möglicherweise eine Verwechslung oder Fehlcharge vorliegt. Es wurden auch hier die im Unterkapitel 5.1.2.3 auf Seite 123 beschriebene Gleichungen verwendet.

Die chemisch-strukturellen Unterschiede der verschiedenen Weichmacher-Sorten führen immer zu spektroskopischer Unterscheidbarkeit, so dass eine Diskriminierung in diesem Fall wesentlich unproblematischer als bei den PVC-Sorten ist, und deshalb können wir den ganzen Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} verwenden.

Palatinol AH (Paa)

Die Ergebnisse in Tabelle 5.60 wurden auf Basis des Vergleichs aller Einzelspektren von Palatinol AH mit den Mittelwertspektren aller Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} ermittelt. Demgegenüber ist in Tabelle 5.61 die Basis der Berechnung der Vergleich des Mittelwertspektrums von Palatinol AH mit allen Einzelspektren aller Weichmacher-Sorten über gleichen Wellenzahlbereich.

Tabelle 5.60: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Palatinol AH mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,999990	0,98137	0,94581	0,96180	0,03010	0,04618	0,01935	0,16758
K_{min}	0,999984	0,98076	0,94503	0,96136	0,02994	0,04590	0,01913	0,16671
K_{MW}	0,999988	0,98098	0,94533	0,96154	0,03002	0,04604	0,01921	0,16711
s	0,000002	0,00028	0,00035	0,00017	0,00005	0,00009	0,00007	0,00033
$G_o^{e \rightarrow f}$		0,98191	0,94650	0,96211	0,03018	0,04633	0,01945	0,16820
G_Z	0,999981							

Tabelle 5.61: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektrums von Palatinol AH mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,999990	0,98113	0,94823	0,96337	0,03046	0,04605	0,02118	0,17296
K_{min}	0,999984	0,98074	0,94233	0,95814	0,02927	0,04596	0,01338	0,16275
K_{MW}	0,999988	0,98092	0,94519	0,96145	0,02998	0,04602	0,01904	0,16710
s	0,000002	0,00012	0,00129	0,00238	0,00051	0,00005	0,00202	0,00316
$G_o^{f \rightarrow e}$		0,98124	0,94862	0,96945	0,03168	0,04653	0,02444	0,17576
G_Z	0,999981							
G_V	0,98191							

Abbildung 5.72 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes. Die obere rote Linie bezieht sich auf G_Z , das aus einem Vergleich der Einzelspektren von Palatinol AH mit dem eigenen Mittelwertspektrum resultiert. Die untere blaue Linie bezieht sich auf die $G_o^{e \rightarrow f}$ -Werte aus dem Vergleich der Einzelspektren von Palatinol AH mit den Mittelwertspektren aller anderen Weichmacher-Sorten, und die untere grüne Linie entspricht den $G_o^{f \rightarrow e}$ -Werten aus dem Vergleich des Mittelwertspektrums von Palatinol

AH mit allen Einzelspektren aller anderen Weichmacher-Sorten.

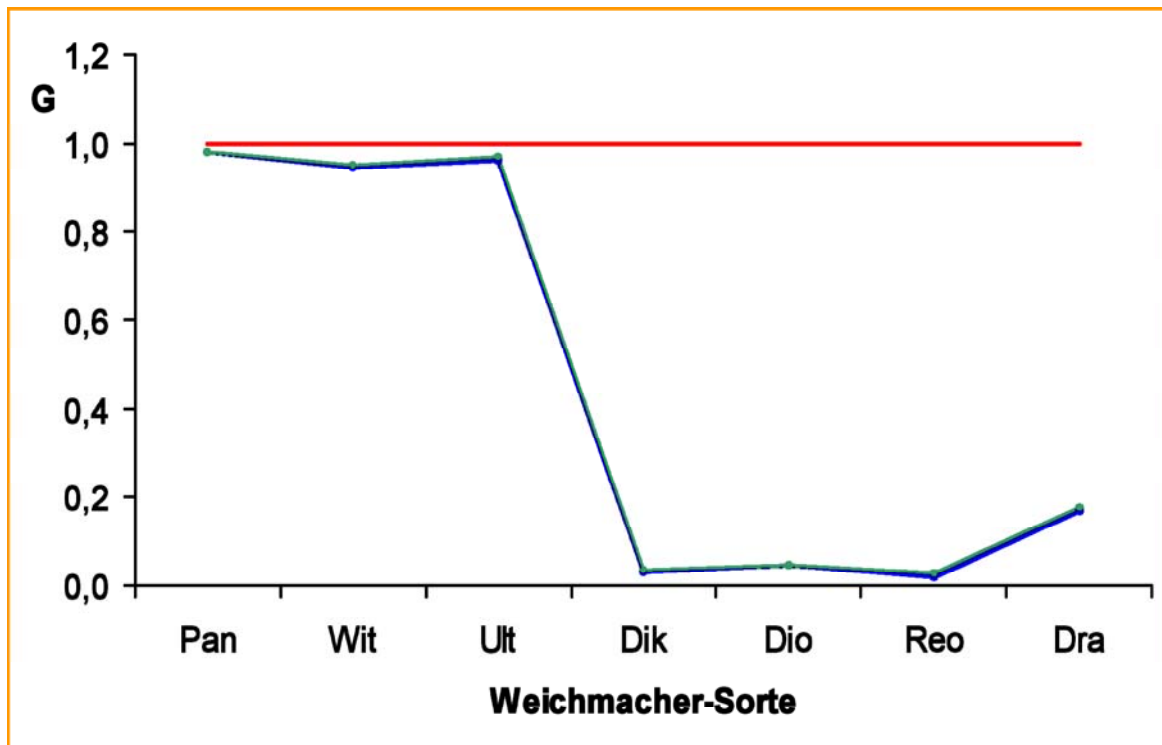


Abbildung 5.72: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Palatinol AH

In diesem Fall sind Palatinol AH und Palatinol N am engsten benachbart mit einem Abstand von $G_Z - G_V = 0,999981 - 0,98124 = 0,018741$.

Für die Festlegung der Entscheidungsgrenze G_E wird von der Zugehörigkeitsgrenze G_Z ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,999981 - 0,001 = \mathbf{0,9990}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Palatinol AH ist in Tabelle 5.62 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.62: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Palatinol AH mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,999981	>	0,9990	>	0,98124
$P = 1,00000$				

Palatinol N (Pan)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Palatinol N sind in den Tabellen 5.63 und 5.64 dargestellt.

Tabelle 5.63: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Palatinol N mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,98113	0,99998	0,97549	0,96774	0,03605	0,03721	0,03249	0,19529
K_{min}	0,98074	0,99986	0,97224	0,96554	0,03457	0,03617	0,03082	0,18859
K_{MW}	0,98092	0,99994	0,97411	0,96664	0,03548	0,03674	0,03179	0,19281
s	0,00012	0,00004	0,00100	0,00055	0,00028	0,00027	0,00034	0,00140
$G_o^{e \rightarrow f}$	<u>0,98124</u>		0,97676	0,96811	0,03622	0,03747	0,03269	0,19654
G_Z		0,99984						

Tabelle 5.64: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Palatinol N mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,98137	0,99998	0,97579	0,96889	0,03609	0,03670	0,03374	0,20079
K_{min}	0,98076	0,99986	0,97246	0,96278	0,03450	0,03661	0,02594	0,18695
K_{MW}	0,98098	0,99994	0,97400	0,96660	0,03547	0,03666	0,03170	0,19300
s	0,00028	0,00004	0,00071	0,00276	0,00071	0,00005	0,00205	0,00448
$G_o^{f \rightarrow e}$	<u>0,98191</u>		0,97590	0,97586	0,03786	0,03716	0,03717	0,20527
G_Z		0,99984						
G_V	0,98191							

Abbildung 5.73 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

In diesem Fall steht Palatinol AH am nächsten zu Palatinol N. Der Abstand zwischen ihnen betrug 0,01860.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wiederum wie vorher ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99984 - 0,001 = \mathbf{0,9988}$$

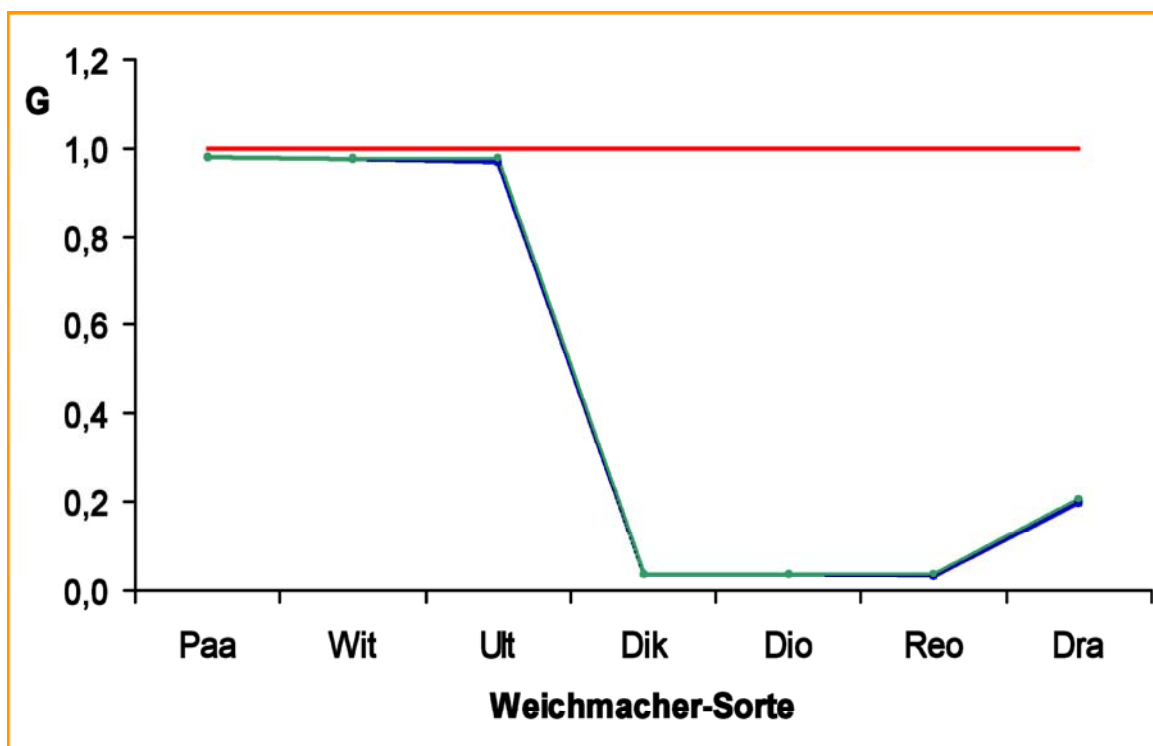


Abbildung 5.73: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Palatinol N

Der Grenzkorrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Palatinol N ist in Tabelle 5.65 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.65: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Palatinol N mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99984	>	0,9988	>	0,98124
$P = 1,00000$				

Witamol 110 (Wit)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Witamol 110 sind in den Tabellen 5.66 und 5.67 zusammengefasst.

Abbildung 5.74 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Am nächsten zu Witamol 110 steht Palatinol N. Der Abstand $G_Z - G_V$ betrug 0,02364.

Für die Festlegung der Entscheidungsgrenze G_E wurde wieder ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

Tabelle 5.66: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Witamol 110 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,94823	0,97579	0,99990	0,93429	0,03015	0,03634	0,03935	0,26049
K_{min}	0,94233	0,97246	0,99964	0,92680	0,02822	0,03373	0,03728	0,24623
K_{MW}	0,94519	0,97400	0,99980	0,93064	0,02895	0,03524	0,03785	0,25341
s	0,00129	0,00071	0,00010	0,00207	0,00054	0,00080	0,00061	0,00421
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,94862	0,97590		0,93617	0,03039	0,03736	0,03946	0,26463
G_Z			0,99954					

Tabelle 5.67: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektrums von Witamol 110 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,94581	0,97549	0,99990	0,93256	0,02960	0,03523	0,04019	0,26110
K_{min}	0,94503	0,97224	0,99964	0,92742	0,02824	0,03514	0,03155	0,24678
K_{MW}	0,94533	0,97411	0,99980	0,93073	0,02906	0,03519	0,03778	0,25300
s	0,00035	0,00100	0,00010	0,00238	0,00061	0,00005	0,00223	0,00464
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,94650	0,97676		0,93873	0,03111	0,03567	0,04374	0,26572
G_Z			0,99954					
G_V	0,97676							

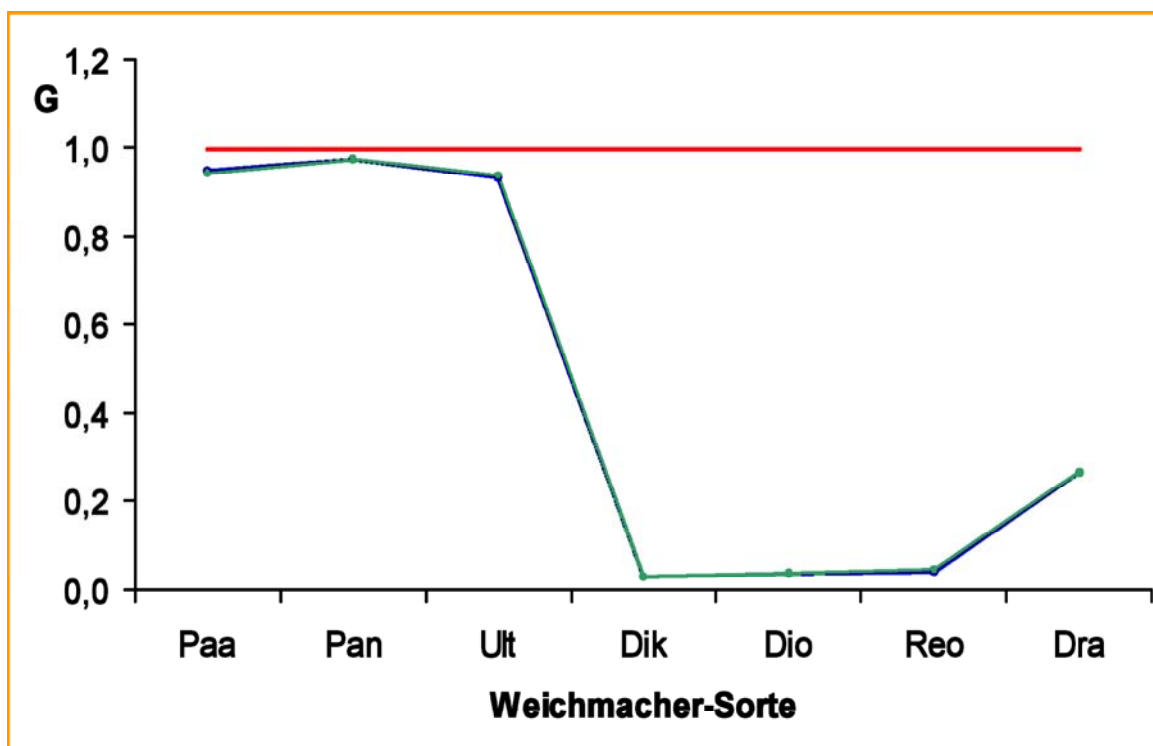


Abbildung 5.74: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Witamol 110

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99954 - 0,001 = \mathbf{0,9985}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Witamol 110 ist in Tabelle 5.68 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.68: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Witamol 110 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99954	>	0,9985	>	0,97590
$P = 1,00000$				

Ultramoll PP (Ult)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Ultramoll PP sind in den Tabellen 5.69 und 5.70 angegeben.

Abbildung 5.75 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes.

In diesem Fall sind Ultramoll PP und Palatinol N am engsten benachbart mit einem Abstand von $G_Z - G_V = 0,99967 - 0,97586 = 0,02381$.

Tabelle 5.69: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Ultramoll PP mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,96337	0,96889	0,93256	0,99994	0,03284	0,01826	0,03558	0,09026
K_{min}	0,95814	0,96278	0,92742	0,99979	0,03113	0,01699	0,03451	0,08269
K_{MW}	0,96145	0,96660	0,93073	0,99989	0,03214	0,01760	0,03506	0,08716
s	0,00238	0,00276	0,00238	0,00006	0,00074	0,00046	0,00037	0,00326
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,96945	<u>0,97586</u>	0,93873		0,03462	0,01913	0,03629	0,09809
G_Z				0,99967				

Tabelle 5.70: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Ultramoll PP mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,96180	0,96774	0,93429	0,99994	0,03281	0,01754	0,03722	0,09382
K_{min}	0,96136	0,96554	0,92680	0,99979	0,03119	0,01744	0,02920	0,08189
K_{MW}	0,96154	0,96664	0,93064	0,99989	0,03219	0,01749	0,03495	0,08709
s	0,00017	0,00055	0,00207	0,00006	0,00073	0,00005	0,00208	0,00389
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,96211	<u>0,96811</u>	0,93617		0,03464	0,01801	0,04051	0,09774
G_Z				0,99967				
G_V	0,97586							

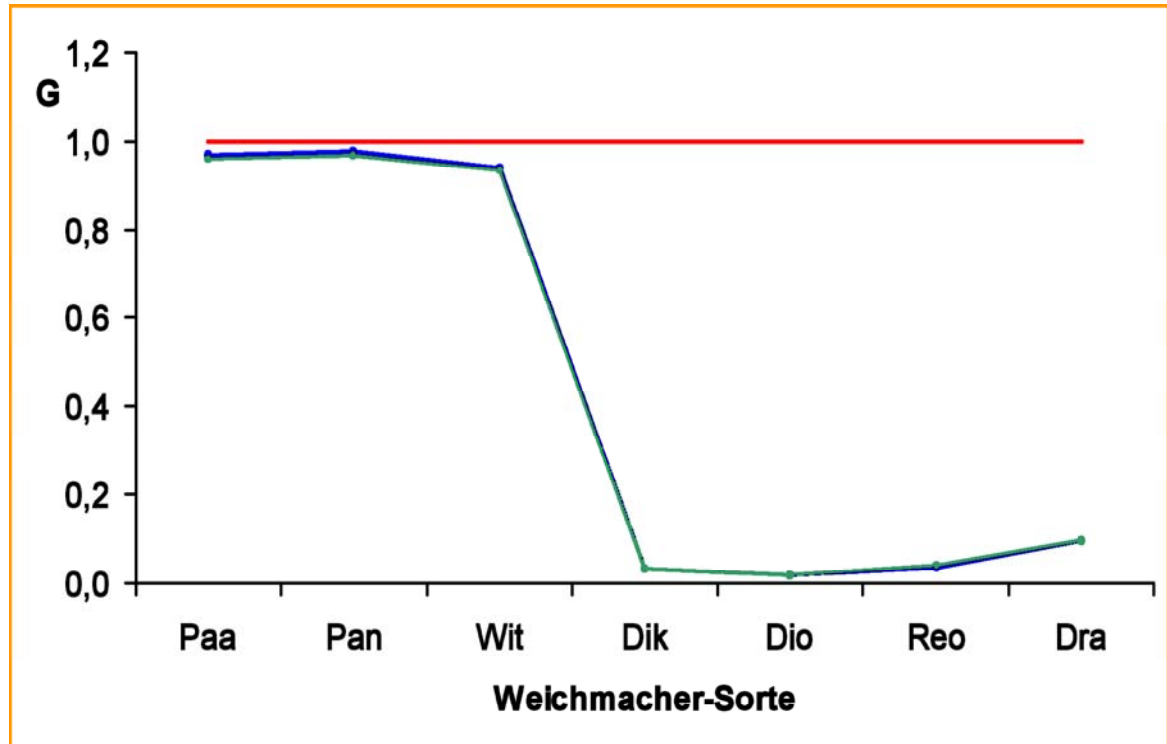


Abbildung 5.75: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Ultramoll PP

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wieder ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99967 - 0,001 = \mathbf{0,9987}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Ultramoll PP sind in Tabelle 5.71 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.71: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Ultramoll PP mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99967	>	0,9987	>	0,97586
$P = 0,99999$				

Disflamoll DPK (Dik)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Disflamoll DPK sind in den Tabellen 5.72 und 5.73 dargestellt.

Abbildung 5.76 zeigt eine graphische Darstellung der Grenzkorrelationskoeffizienten.

Tabelle 5.72: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Disflammol DPK mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,03046	0,03609	0,02960	0,03281	0,99996	0,66151	0,83230	0,01232
K_{min}	0,02927	0,03450	0,02824	0,03119	0,99987	0,65818	0,82560	0,01209
K_{MW}	0,02998	0,03547	0,02906	0,03219	0,99993	0,66033	0,83001	0,01217
s	0,00051	0,00071	0,00061	0,00073	0,00004	0,00157	0,00326	0,00008
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,03168	0,03786	0,03111	0,03464		0,66559	<u>0,84095</u>	0,01243
G_Z					0,99979			

Tabelle 5.73: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Disflammol DPK mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,03010	0,03605	0,03015	0,03284	0,99996	0,66048	0,83950	0,01367
K_{min}	0,02994	0,03457	0,02822	0,03113	0,99987	0,66043	0,82335	0,01090
K_{MW}	0,03002	0,03548	0,02895	0,03214	0,99993	0,66045	0,82967	0,01234
s	0,00005	0,00028	0,00054	0,00074	0,00004	0,00003	0,00467	0,00098
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,03018	0,03622	0,03039	0,03462		0,66072	<u>0,84213</u>	0,01502
G_Z					0,99979			
G_V	0,84213							

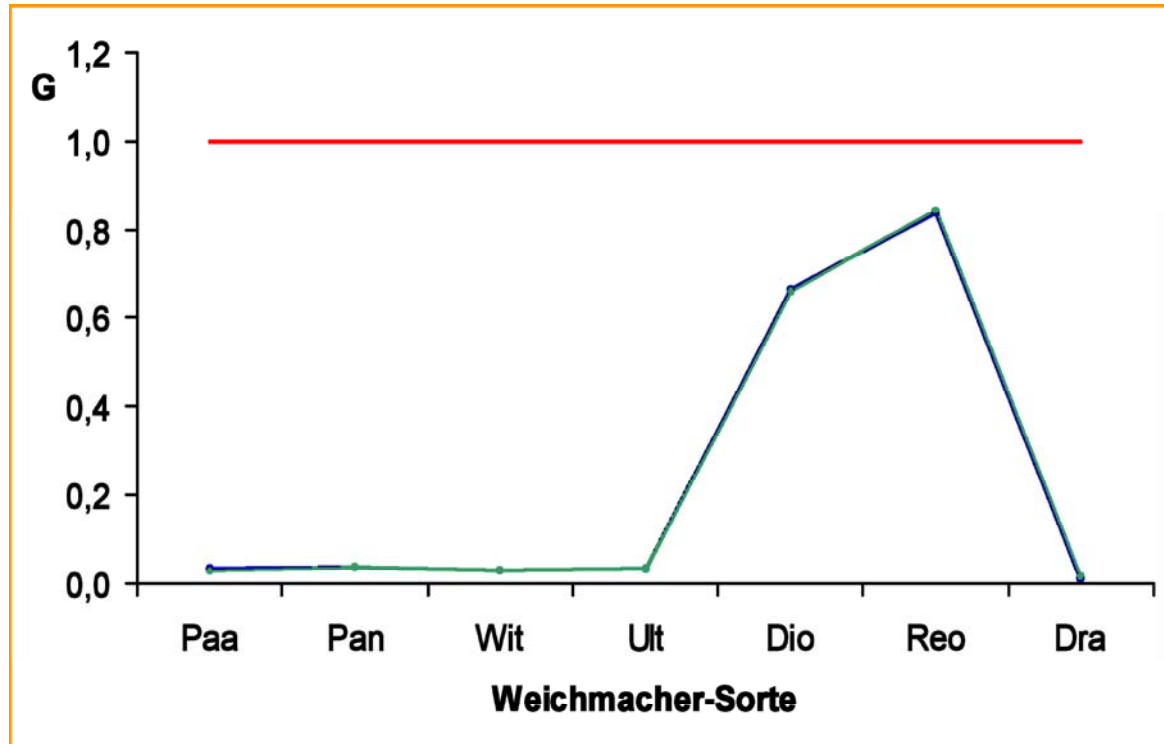


Abbildung 5.76: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Disflammol DPK

In diesem Fall steht Reofos 50 am nächsten zu Disflammol DPK. Der Abstand zwischen ihnen betrug 0,15766.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wird von G_Z ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99979 - 0,001 = \mathbf{0,9988}$$

Die Grenzwertkorrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Disflammol DPK sind in Tabelle 5.74 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.74: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Disflammol DPK mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99979	>	0,9988	>	0,84213
$P = 1,00000$				

Disflammol DPO (Dio)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Disflammol DPO sind in den Tabellen 5.75 und 5.76 zusammengefasst.

Tabelle 5.75: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Disflammol DPO mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,04605	0,03670	0,03523	0,01754	0,66048	0,999994	0,72652	0,04904
K_{min}	0,04596	0,03661	0,03514	0,01744	0,66043	0,999990	0,72639	0,04888
K_{MW}	0,04602	0,03666	0,03519	0,01749	0,66045	0,999993	0,72646	0,04897
s	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00003	0,000002	0,00007	0,00008
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,04653	0,03716	0,03567	0,01801	0,66072		<u>0,72717</u>	0,04979
G_Z						0,999968		

Tabelle 5.76: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Disflammol DPO mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,04618	0,03721	0,03634	0,01826	0,66151	0,999994	0,73308	0,05016
K_{min}	0,04590	0,03617	0,03373	0,01699	0,65818	0,999990	0,72106	0,04793
K_{MW}	0,04604	0,03674	0,03524	0,01760	0,66033	0,999993	0,72642	0,04890
s	0,00009	0,00027	0,00080	0,00046	0,00157	0,000002	0,00388	0,00079
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,04633	0,03747	0,03736	0,01913	0,66559		<u>0,73679</u>	0,05107
G_Z						0,999968		
G_V	0,73679							

Abbildung 5.77 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes.

Am nächsten zu Disflammol DPO steht Reofos 50. Der Abstand zwischen ihnen betrug 0,2728. Da dieser Wert größer als 0,002 ist, wird ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stellen nach dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,999968 - 0,001 = \mathbf{0,9990}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Disflammol DPO sind in Tabelle 5.77 noch einmal angegeben.

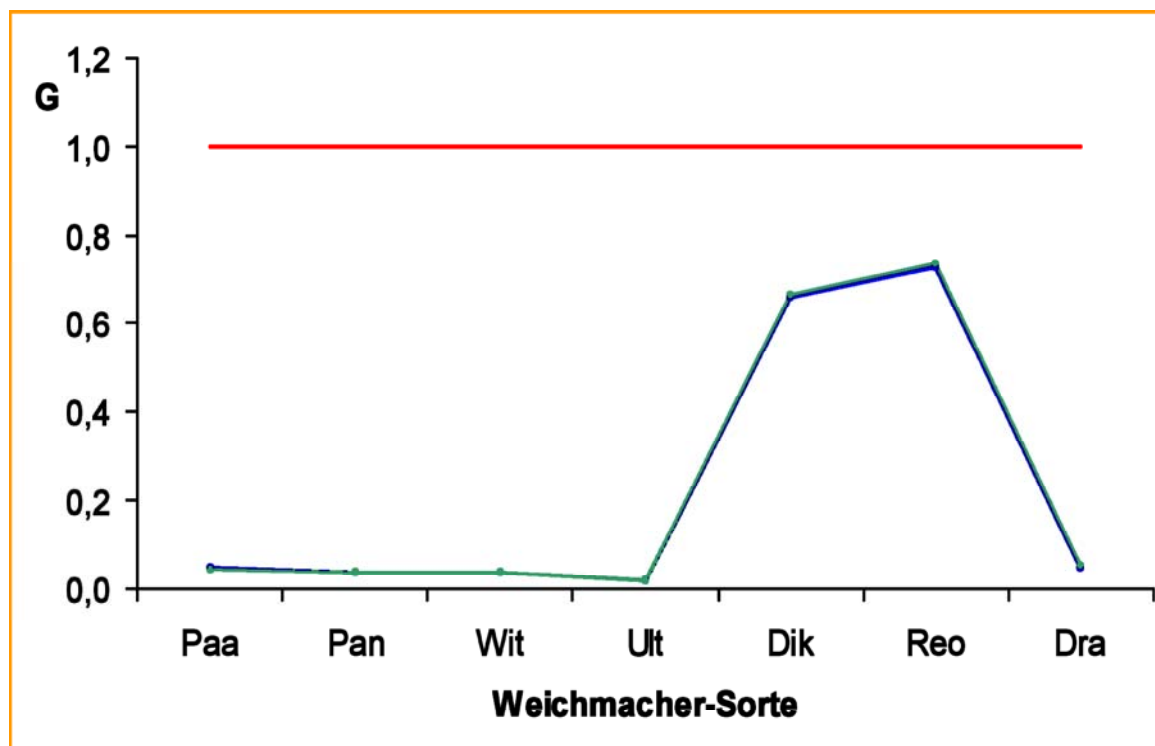


Abbildung 5.77: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Disflammol DPO

Tabelle 5.77: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Disflammol DPO mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,999968	>	0,9990	>	0,73679
$P = 1,00000$				

Reofos 50 (Reo)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Reofos 50 sind in den Tabellen 5.78 und 5.79 dargestellt.

Tabelle 5.78: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Reofos 50 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,02118	0,03374	0,04019	0,03722	0,83950	0,73308	0,99984	0,00140
K_{min}	0,01338	0,02594	0,03155	0,02920	0,82335	0,72106	0,99955	0,00001
K_{MW}	0,01904	0,03170	0,03778	0,03495	0,82967	0,72642	0,99970	0,00043
s	0,00202	0,00205	0,00223	0,00208	0,00467	0,00388	0,00010	0,00033
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,02444	0,03717	0,04374	0,04051	<u>0,84213</u>	0,73679		0,00130
G_Z							0,99943	

Tabelle 5.79: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Reofos 50 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,01935	0,03249	0,03935	0,03558	0,83230	0,72652	0,99984	0,00078
K_{min}	0,01913	0,03082	0,03728	0,03451	0,82560	0,72639	0,99955	0,00002
K_{MW}	0,01921	0,03179	0,03785	0,03506	0,83001	0,72646	0,99970	0,00029
s	0,00007	0,00034	0,00061	0,00037	0,00326	0,00007	0,00010	0,00020
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,01945	0,03269	0,03946	0,03629	<u>0,84095</u>	0,72717		0,00082
G_Z							0,99943	
G_V	0,84213							

Abbildung 5.78 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Am nächsten zu Reofos 50 steht Disflammol DPK. Der Abstand zwischen ihnen $G_Z - G_V$ ist 0,15848.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wieder ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99943 - 0,001 = \mathbf{0,9984}$$

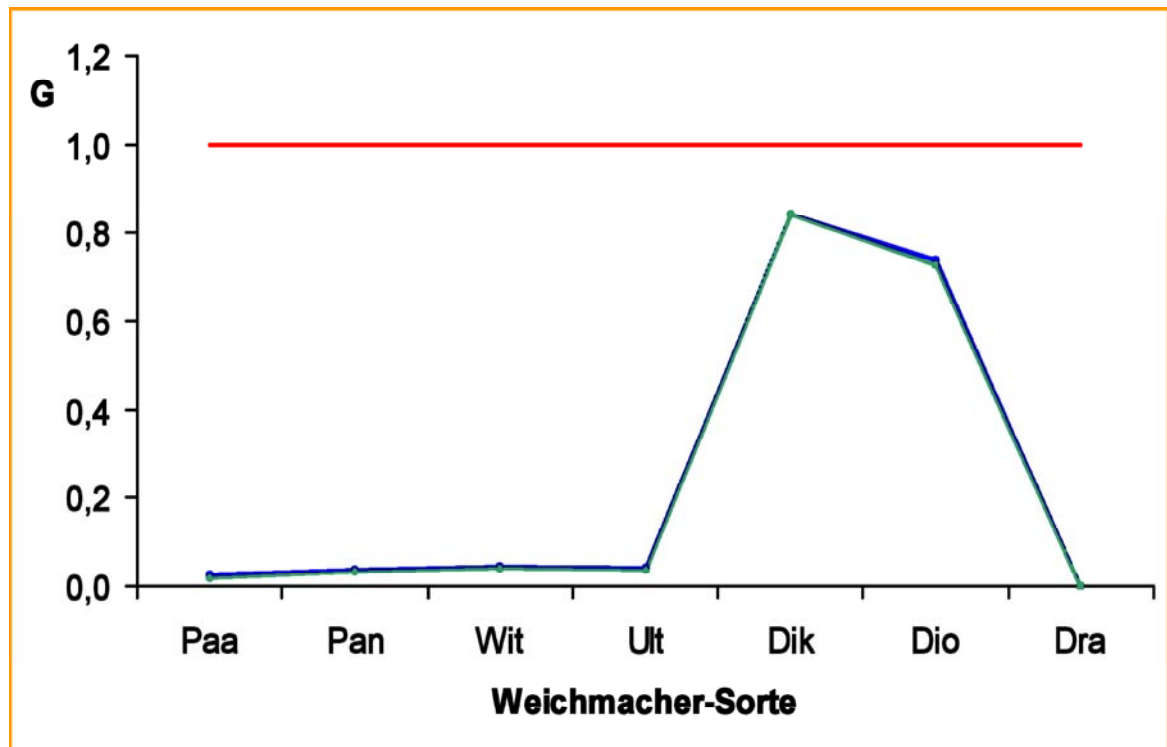


Abbildung 5.78: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Reofos 50

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Reofos 50 sind in Tabelle 5.80 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.80: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Reofos 50 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99943	>	0,9984	>	0,84213
$P = 1,00000$				

Drapex 39 (Dra)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Drapex 39 sind in den Tabellen 5.81 und 5.82 angegeben.

Abbildung 5.79 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Die Abstände zwischen Drapex 39 und den anderen Weichmachertypen sind sehr groß, so dass die Diskriminierung problemlos ist.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wiederum ein Toleranzabschlag von

Tabelle 5.81: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Drapex 39 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,17296	0,20079	0,26110	0,09382	0,01367	0,05016	0,00078	0,99978
K_{min}	0,16275	0,18695	0,24678	0,08189	0,01090	0,04793	0,00002	0,99961
K_{MW}	0,16710	0,19300	0,25300	0,08709	0,01234	0,04890	0,00029	0,99971
s	0,00316	0,00448	0,00464	0,00389	0,00098	0,00079	0,00020	0,00004
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,17576	0,20527	0,26572	0,09774	0,01502	0,05107	0,00082	
G_Z								0,99961

Tabelle 5.82: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Drapex 39 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Paa	Pan	Wit	Ult	Dik	Dio	Reo	Dra
K_{max}	0,16758	0,19529	0,26049	0,09026	0,01232	0,04904	0,00140	0,99978
K_{min}	0,16671	0,18859	0,24623	0,08269	0,01209	0,04888	0,00001	0,99961
K_{MW}	0,16711	0,19281	0,25341	0,08716	0,01217	0,04897	0,00043	0,99971
s	0,00033	0,00140	0,00421	0,00326	0,00008	0,00008	0,00033	0,00004
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,16820	0,19654	0,26463	0,09809	0,01243	0,04979	0,00130	
G_{min}^Z								0,99961
G_V	0,26572							

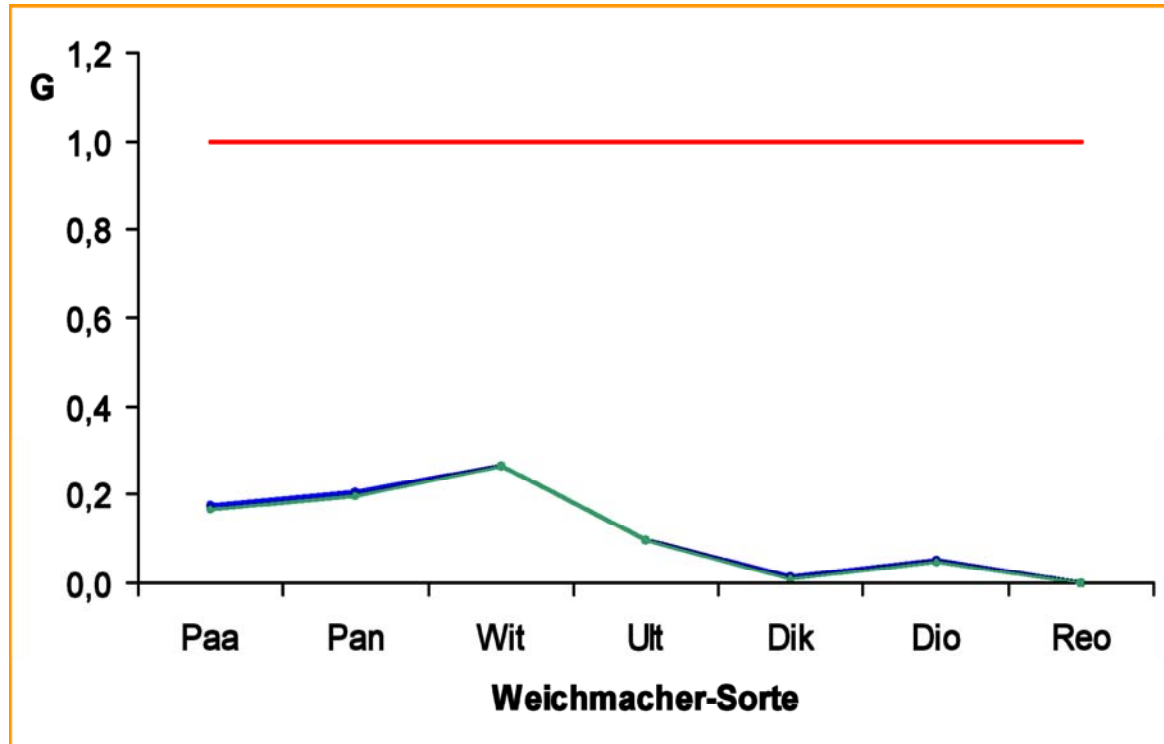


Abbildung 5.79: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Drapex 39

0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99961 - 0,001 = \mathbf{0,9986}$$

Die Grenzwertkorrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Drapex 39 sind in Tabelle 5.83 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.83: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Drapex 39 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99961	>	0,9986	>	0,26572
$P = 1,00000$				

5.2.2.4 Identifizierungsverfahren

Die Identifizierung wird in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten findet die Überprüfung, ob es sich allgemein um die angegebenen Weichmacher-Grundtyp handelt. Hierbei wird gegen den Grenzwert $G_{Pht.W}$ oder $G_{Pho.W}$ geprüft. Im zweiten Schritt wird dann

die spezielle Weichmacher-Sorte gegen den für jede einzelne Sorte charakteristischen Entscheidungsgrenzwert G_E geprüft.

Die Parameter für die Identifizierung sind in Tabelle 5.84 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 5.84: Parameter für die Bibliothekskalibration der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik

Schritt	Sortenvorgabe	Wellenzahlbereich	G_E	P
1	Phthalat-Weichmacher	4000 - 540 cm^{-1}	0,9200	-
2	Palatinol AH	4000 - 540 cm^{-1}	0,9990	1,00000
	Palatinol N	4000 - 540 cm^{-1}	0,9988	1,00000
	Witamol 110	4000 - 540 cm^{-1}	0,9985	1,00000
	Ultramoll PP	4000 - 540 cm^{-1}	0,9987	0,99999
1	Phosphat-Weichmacher	4000 - 540 cm^{-1}	0,6500	-
2	Disflammol DPK	4000 - 540 cm^{-1}	0,9988	1,00000
	Disflammol DPO	4000 - 540 cm^{-1}	0,9990	1,00000
	Reofos 50	4000 - 540 cm^{-1}	0,9984	1,00000
1	Drapex 39	4000 - 540 cm^{-1}	0,9986	1,00000

Aus der Tabelle 5.84 ist erkennbar, dass die Grenzwerte bei Weichmacher-Sorten auf größere Werte als bei den PVC-Sorten eingestellt sind, weil es sich bei den Weichmachern um Flüssigkeiten handelt, und durch die gute Reproduzierbarkeit der Spektren die Standardabweichungen der Korrelationskoeffizienten sehr klein sind.

5.2.2.5 Überprüfung der Bibliothekskalibration

Um die Empfindlichkeit und Robustheit der Bibliothekskalibration zu überprüfen, wurde im ersten Schritt von jeder Weichmacher-Sorte willkürlich eine Charge ausgewählt, und diese vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.85 zusammengestellt.

Tabelle 5.85: Überprüfung der Bibliothekskalibration für alle 8 Weichmacher-Sorten mit der Diamant-ATR-Technik

Weichmacher-Sorte	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
Palatinol AH	(1.) Phthalat?	0,9999	0,9200	JA
	(2.) Paa?	0,9999	0,9990	JA
Palatinol N	(1.) Phthalat?	0,9999	0,9200	JA
	(2.) Pan?	0,9999	0,9988	JA
Witamol 110	(1.) Phthalat?	0,9997	0,9200	JA
	(2.) Wit?	0,9997	0,9985	JA
Ultramoll PP	(1.) Phthalat?	0,9998	0,9200	JA
	(2.) Ult?	0,9998	0,9987	JA
Disflammol DPK	(1.) Phosphat?	0,9999	0,6500	JA
	(2.) Dik?	0,9999	0,9988	JA
Disflammol DPO	(1.) Phosphat?	0,9999	0,6500	JA
	(2.) Dio?	0,9999	0,9990	JA
Reofos 50	(1.) Phosphat?	0,9997	0,6500	JA
	(2.) Reo?	0,9997	0,9984	JA
Drapex 39	(1.) Dra?	0,9996	0,9986	JA

Die unterschiedlichen Weichmacher-Sorten wurden richtig erkannt.

Im Weiteren wurden die folgenden Weichmachermischungen untersucht:

- Palatinol AH + Palatinol N (50:50%);
- Disflammol DPK + Reofos 50 (50:50%);
- Palatinol N + Reofos 50 (50:50%).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.86 dargestellt.

Tabelle 5.86: Überprüfung der Bibliothekskalibration mit 3 Weichmacher-Mischungen an Hand der Diamant-ATR-Technik

Mischung	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
Paa + Pan	(1.) Phthalat?	0,9903	0,9200	JA
	(2.) Paa?	0,9903	0,9990	NEIN
	(1.) Phthalat?	0,9906	0,9200	JA
	(2.) Pan?	0,9906	0,9988	NEIN
Dik + Reo	(1.) Phosphat?	0,9152	0,6500	JA
	(2.) Dik?	0,9152	0,9988	NEIN
	(1.) Phosphat?	0,9145	0,6500	JA
	(2.) Reo?	0,9145	0,9984	NEIN
Pan + Reo	(1.) Phthalat?	0,5459	0,9200	NEIN
	(2.) Pan?	0,5459	0,9988	NEIN
	(1.) Phosphat?	0,4897	0,6500	NEIN
	(2.) Reo?	0,4897	0,9984	NEIN

Die reine Phthalat-Weichmacher- und Phosphat-Weichmacher-Mischung wurde im ersten Schritt einwandfrei als Phthalat- bzw. als Phosphat-Weichmacher erkannt, im zweiten Schritt aber konnte die angenommene Sorte nicht bestätigt werden. Bei der Phthalat-Phosphat Weichmacher-Mischung wurde in allen Schritten die Identität richtigerweise verneint.

Das Model ist somit geeignet, die 8 unterschiedlichen Weichmacher-Sorten problemlos zu identifizieren bzw. Verunreinigungen zu erkennen.

5.3 Identitätskontrolle der unterschiedlichen anorganischen Additive

Es wurden 6 unterschiedliche anorganische Additiv-Sorten untersucht (s. Tabelle 5.87).

Laut Tabelle 5.87 standen insgesamt 32 Chargen von 6 unterschiedliche anorganischen Additiv-Sorten zur Verfügung. Bei allen anorganischen Additiven handelt es sich um feste pulverförmige Produkte. Der einzige Ausnahme ist Antimon EMB, welche wegen dem großen Weichmachergehalt (25 %) eine Paste ist. Ihre Spektren wurden im Nahen

Infrarot mit der Reflexionssonde mit Lichtleiter und im Mittleren Infrarot mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommen.

Tabelle 5.87: Zur Verfügung stehende anorganischen Additiv-Sorten

Nr.	Name	Chargen	Hersteller	Art
1.	Antimon EMB	6	EMB	Antimontrioxid in Diisodezyl-Phthalat (DIDP). Enthält 25 % Weichmacher (DIDP), Teilchengröße ca. $2\mu m$
2.	Antimon Bluestar	5	Campine	Antimontrioxid mit Weichmacher. Enthält 6 % Weichmacher (unbekannt), Teilchengröße ca. $12\mu m$
3.	Firebrake ZB	3	Borax	Zinkborat; Zusammensetz.: $2ZnO : 3B_2O_3 : 3,5H_2O$ (48,05 : 37,45 : 14,5)
4.	Martinal OL 104/LE	11	Alusuisse Martinsv	Aluminiumhydroxid (Hydrargilit, Gibbsit). Flammschutzmittel, spaltet bei Temperaturen von 200 C° Wasser ab
5.	Juralin MJ 3	2	OMYA	Kreide. Gemahlenes, natürliches Calciumcarbonat
6.	Tiona	5	OMYA	Reines Titandioxid-Pigment

Antimonoxid ist als Pulver cancerogen. Damit man die Stäube nicht einatmet, wird das Pulver bei Antimon EMB mit 25% Weichmacher „angebatches“, so dass eine Paste entsteht. Bei Antimon Bluestar ist es nur mit 6% Weichmacher etwas angeklumpt, damit es nicht staubt. Das Antimonoxid pigmentiert stark ein, das heißt, es macht das Produkt weiß. Wenn die Produkte nicht so stark einpigmentiert werden (geringere Streuung), sondern transparenter bleiben sollen, wird Antimon Bluestar, mit größeren Korngrößen, verwendet.

Die Situation, was die Identifizierung betrifft, ist hier ganz klar und durchsichtig und noch einfacher als bei den Weichmachern. Die einzelnen anorganischen Additiv-Sorten unterscheiden sich chemisch deutlich. Diese chemisch-strukturellen Unterschiede füh-

ren zu eindeutiger spektroskopischer Unterscheidbarkeit, so dass eine Diskriminierung ohne weiteres möglich ist. Sogar die zwei auf Antimonoxid basierenden anorganischen Additiv-Sorten lassen sich an Hand der unterschiedlichen Weichmachergehalte und unterschiedlichen Korngrößen gut voneinander differenzieren.

5.3.1 Clusteranalyse der unterschiedlichen anorganischen Additive

Die festen pulverförmigen und auch die pastenartigen Anorganische-Additiv-Proben wurden im Nahen Infrarot mit Hilfe einer Reflexionssonde mit Lichtleiter und im Mittleren Infrarot mit der Diamant-ATR-Technik vermessen. Bei allen Chargen wurden zusätzlich 2 oder 3 Wiederholmessungen durchgeführt. Alle Spektren wurden mit Hilfe des BÜCHI -Programms NIRCAL ausgewertet. Bei der Kalibration wurden ca. 2/3 der Spektren in das Kalibrationsset und 1/3 in ein unabhängiges Validationsset aufgenommen.

5.3.1.1 Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Nahen Infrarot

Abbildung 5.80 zeigt die NIR-Originalspektren aller anorganischen Additive. Es handelt sich hier um fünf Additiv-Sorten. Tiona, Titandioxidpigment, zeigt im Nahen Infrarot keine charakteristischen Banden und wurde deshalb in die Clusteranalyse nicht einbezogen. Die verschiedenen anorganischen Additiv-Sorten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

Abbildung 5.81 zeigt die vorbehandelten Spektren. Als Vorbehandlung wurde MSC-Full (Multiplicative Scatter Corection Full) verwendet.

Hauptbestandteil von Antimon EMB und Antimon Bluestar ist in beiden Fällen Antimonoxid. Im Antimon Bluestar ist die Partikelgröße jedoch um einen Faktor von 5 bis 6 größer als im Antimon EMB. Dadurch kommt es von Antimon Bluestar zu Antimon EMB zu einer deutlichen Basislinienverschiebung in Richtung niedrigerer Absorptionswerte. Allerdings enthält Antimon EMB deutlich mehr Weichmacher, so dass, was insbesondere an den vorbehandelten Spektren zu sehen ist, die Intensität der CH-Banden im Antimon EMB größer als im Antimon Bluestar ist.

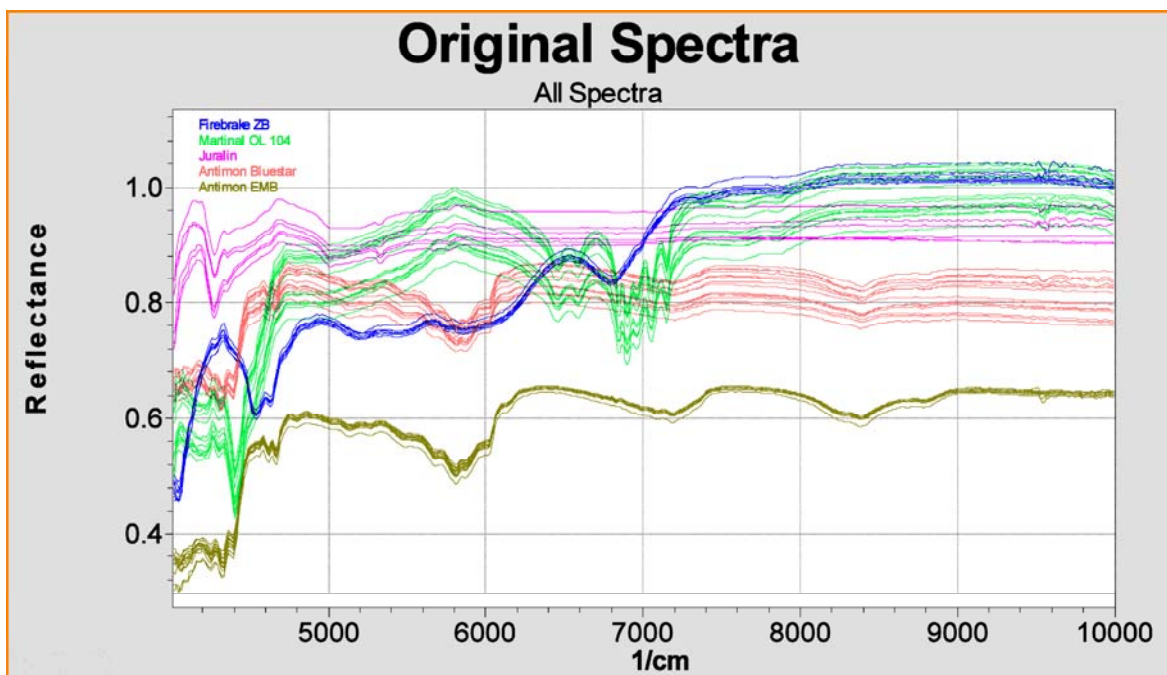


Abbildung 5.80: NIR-Originalspektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten

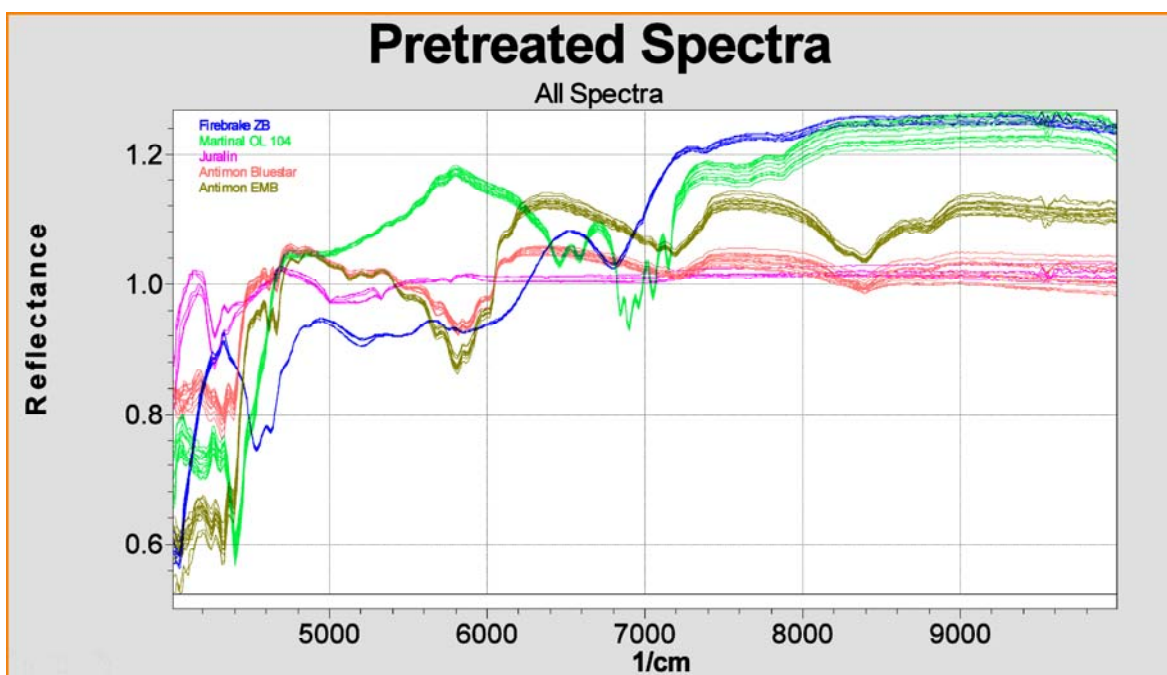


Abbildung 5.81: Vorbehandelten NIR-Spektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten

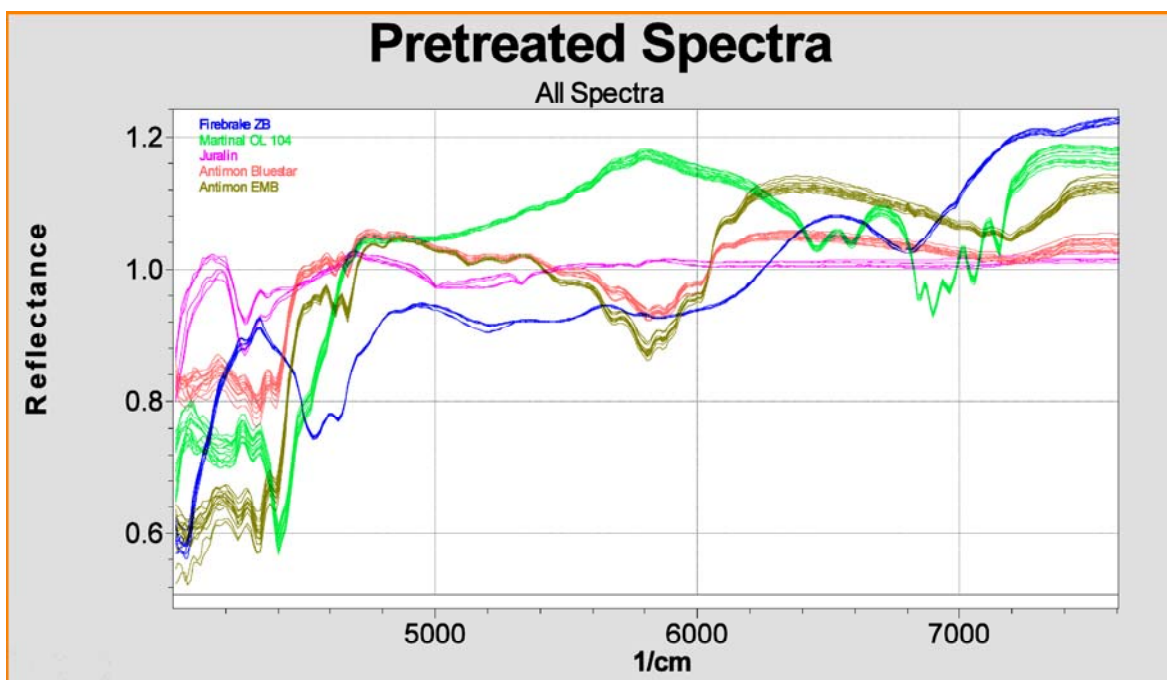


Abbildung 5.82: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.81 im Spektralbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 7600 cm^{-1}

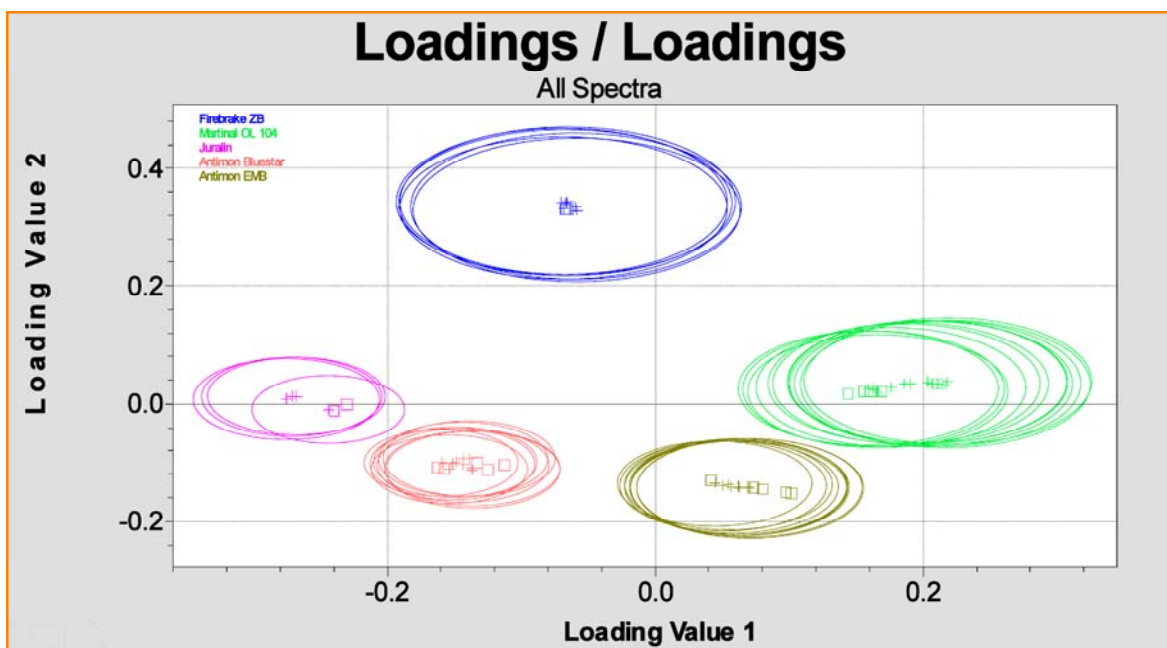


Abbildung 5.83: Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der NIR-Spektren der anorganischen Additive ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Abbildung 5.82 zeigt einen Ausschnitt von Abbildung 5.81 im Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 7600 cm^{-1} . In diesem Bereich hat Firebrake ZB ein durchaus charakteristisches NIR-Spektrum, bedingt von OH-Gruppen bzw. Wassergehalt. Auch Martinal OL 104/LE zeigt in diesem Spektrenausschnitt infolge von OH-Gruppen ein äußerst charakteristisches und bandenreiches NIR-Spektrum.

Juralin zeigt insbesondere im Bereich zwischen 4000 und 5000 cm^{-1} charakteristische Absorptionen (s. Abbildung 5.82)

Abbildung 5.83 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse in einem Koordinatensystem mit den ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering). Als Vorbehandlung wurde MSC-Full gewählt. Es wurden folgende Spektralbereiche verwendet: $4090 - 5000\text{ cm}^{-1}$ und $6000 - 7500\text{ cm}^{-1}$.

Insgesamt lässt sich sagen, dass sich die NIR-Spektren aller genannten anorganischen Additive sehr deutlich voneinander unterscheiden, was sich auch in der entsprechenden Cluster-Analyse widerspiegelt. Der für die Güte der Kalibration charakteristische Q_{clu} -Wert beträgt in diesem Fall 0,94.

5.3.1.2 Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Mittleren Infrarot

Abbildung 5.84 zeigt die MIR-Originalspektren aller anorganischen Additive, einschließlich aller Chargen, wobei eine zweifache und in manchen Fällen dreifache Wiederholung durchgeführt wurde, so dass insgesamt 97 Spektren vorliegen. Die verschiedenen anorganischen Additiv-Sorten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

Abbildung 5.85 zeigt die vorbehandelten Spektren. Man kann deutlich erkennen, dass die Basislinienunterschiede zwischen den unterschiedlichen Sorten und innerhalb der unterschiedlichen Sorten geringer geworden sind.

Analog wie im NIR treten auch hier zwischen Antimon EMB und Antimon Bluestar deutliche Unterschiede auf. Dies zeigt Abbildung 5.86 besonders deutlich. Besonders interessant ist die Bande bei 715 cm^{-1} , die unmittelbar auf das Antimonoxid zurückzuführen ist. Diese besitzt bei Antimon Bluestar infolge der höheren Antimonoxid-Konzentration eine andere Struktur als bei Antimon EMB.

Firebrake ZB weist ebenfalls ein sehr charakteristisches Mittelinfrarotspektrum auf.

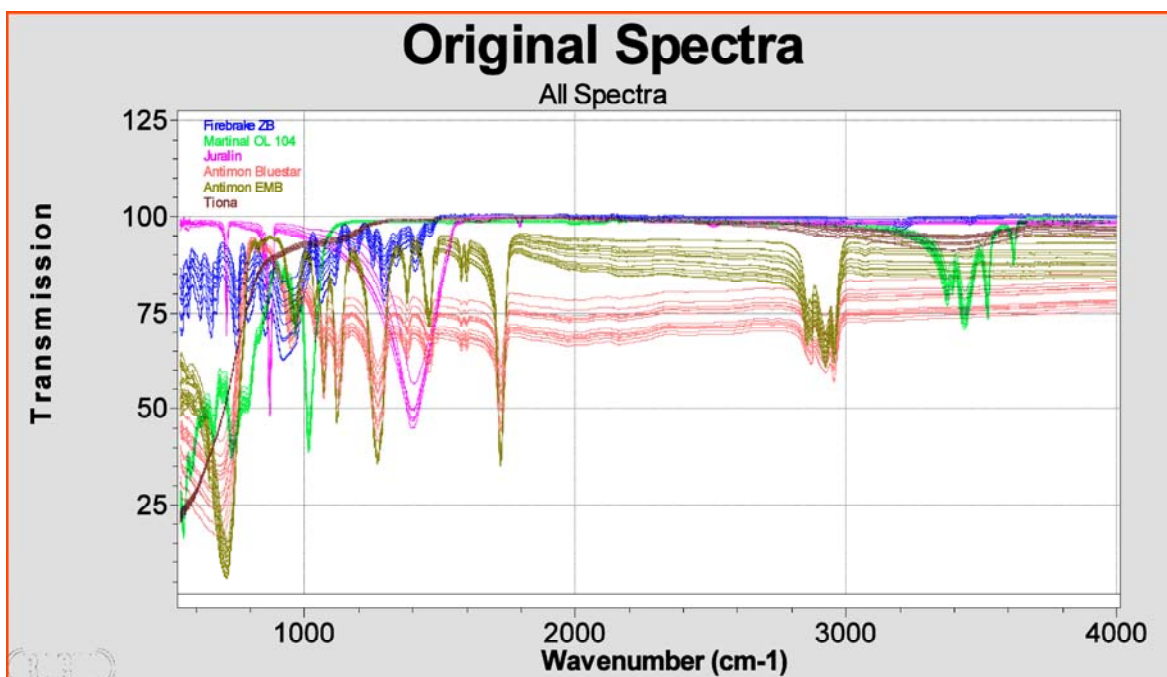


Abbildung 5.84: MIR-Originalspektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten

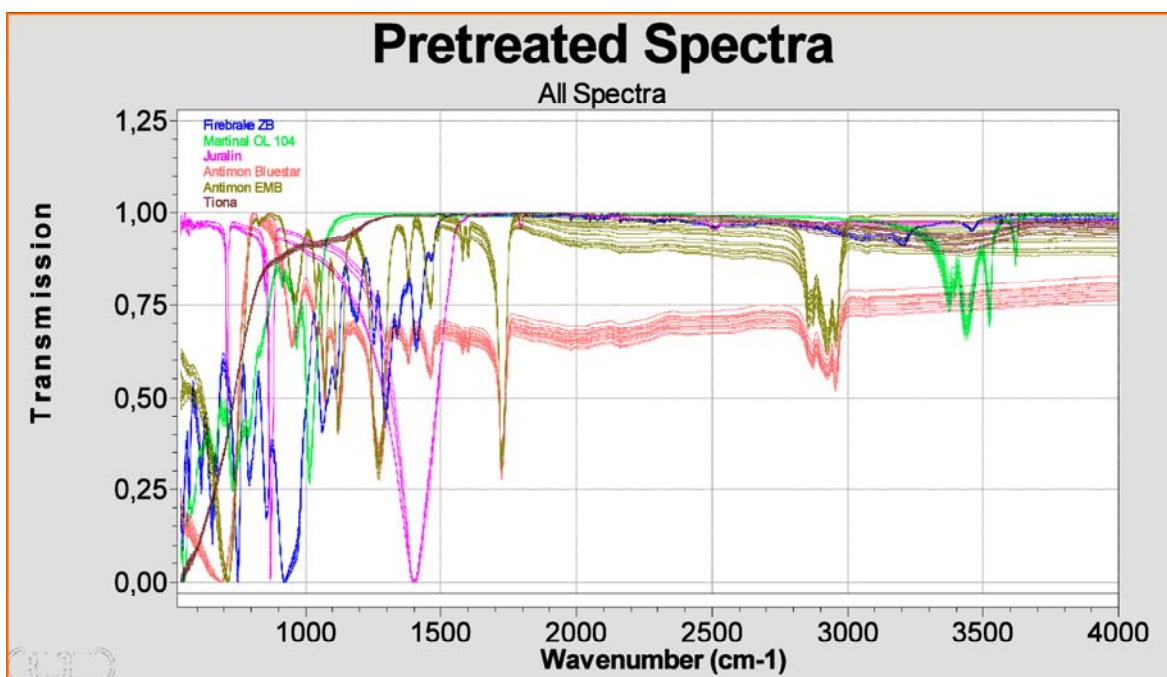


Abbildung 5.85: Vorbehandelte MIR-Spektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten

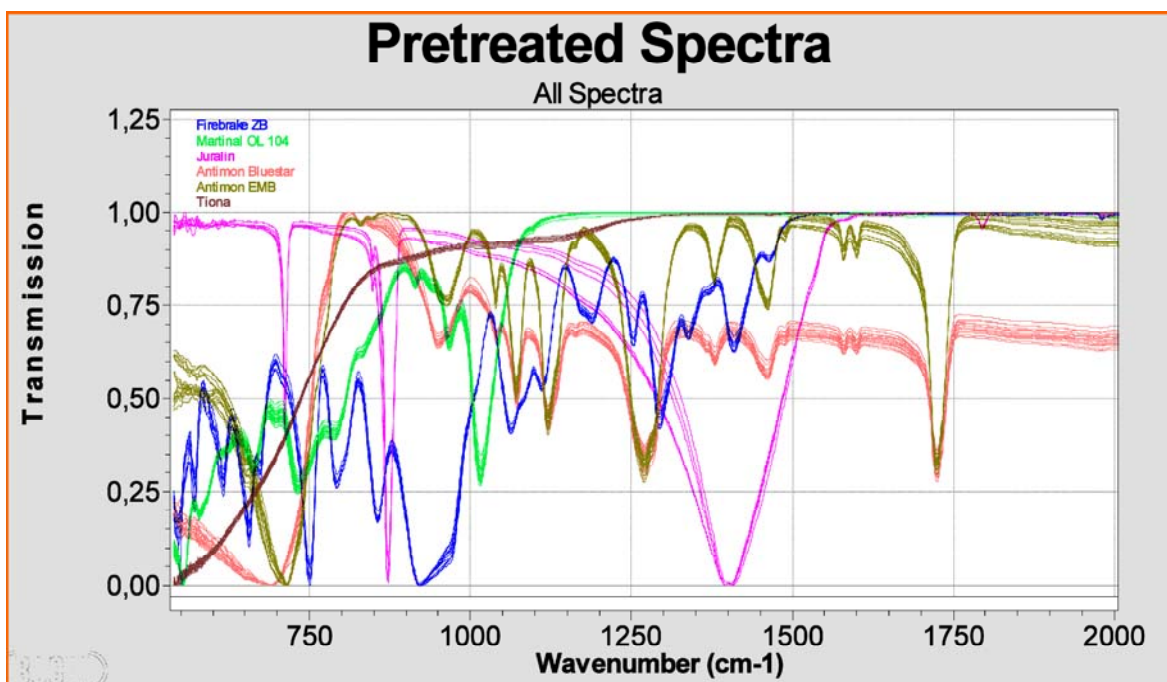


Abbildung 5.86: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.85 im Spektralbereich zwischen 540 cm^{-1} und 2000 cm^{-1}

Martinal OL 104/LE weist im OH-Streckschwingungsbereich eine große Vielfalt von Banden auf. Daneben befindet sich bei 1015 cm^{-1} und 732 cm^{-1} noch je eine intensivere Bande.

Juralin zeigt bei dem Wellenzahl von 1400 cm^{-1} eine besonders charakteristische und breite Bande.

Tiona zeigt ein sehr bandenarmes Spektrum.

Abbildung 5.87 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse in einem Koordinatensystem aus den ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering). Die Spektren aller anorganischen Additiv-Sorten unterscheiden sich eindeutig voneinander. Als Datenvorbehandlung wurden Normierung und Glättung nach Savitzky-Golay (9 Punkte) gewählt. Es wurde der ganze Spektralbereich von 540 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} verwendet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Mittleren Infrarot eine Differenzierung zwischen den unterschiedlichen anorganischen Additiven sehr gut möglich ist. Sogar Antimon Bluestar und Antimon EMB lassen sich spektroskopisch gut unterscheiden.

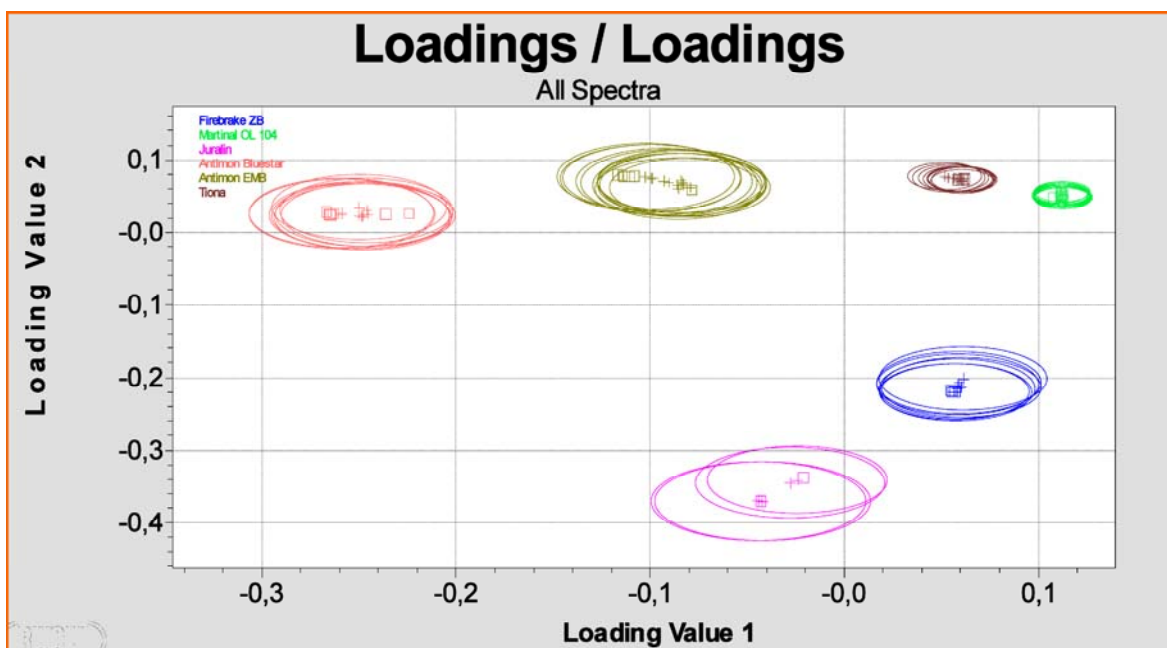


Abbildung 5.87: Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der MIR-Spektren der anorganischen Additive ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

5.3.2 Bibliothekskalibration im Mittleren Infrarot auf Basis der Korrelationskoeffizienten von unterschiedlichen anorganischen Additiven

Diese Bibliothekskalibration wurde, ebenso wie bei den PVC-Sorten, an Hand der mit Diamant-ATR-Technik aufgenommenen MIR-Spektren mit Hilfe der Korrelationskoeffizienten einzelner Spektren im Vergleich zu den jeweiligen Mittelwertspektren aufgestellt (Compare-Verfahren).

5.3.2.1 Anlegen von Bibliotheksspektren

Als Erstes wurde Bibliotheksspektren der unterschiedlichen anorganischen Additive angelegt. Dazu wurden aus jeweils 3 Einzelmessungen der Chargen jeder Sorte aus der Tabelle 5.87 auf der Seite 206 ein Mittelwertspektrum für die entsprechende Sorte errechnet. Nachfolgend sind alle Mittelwertspektren (Bibliotheksspektren) abgebildet.

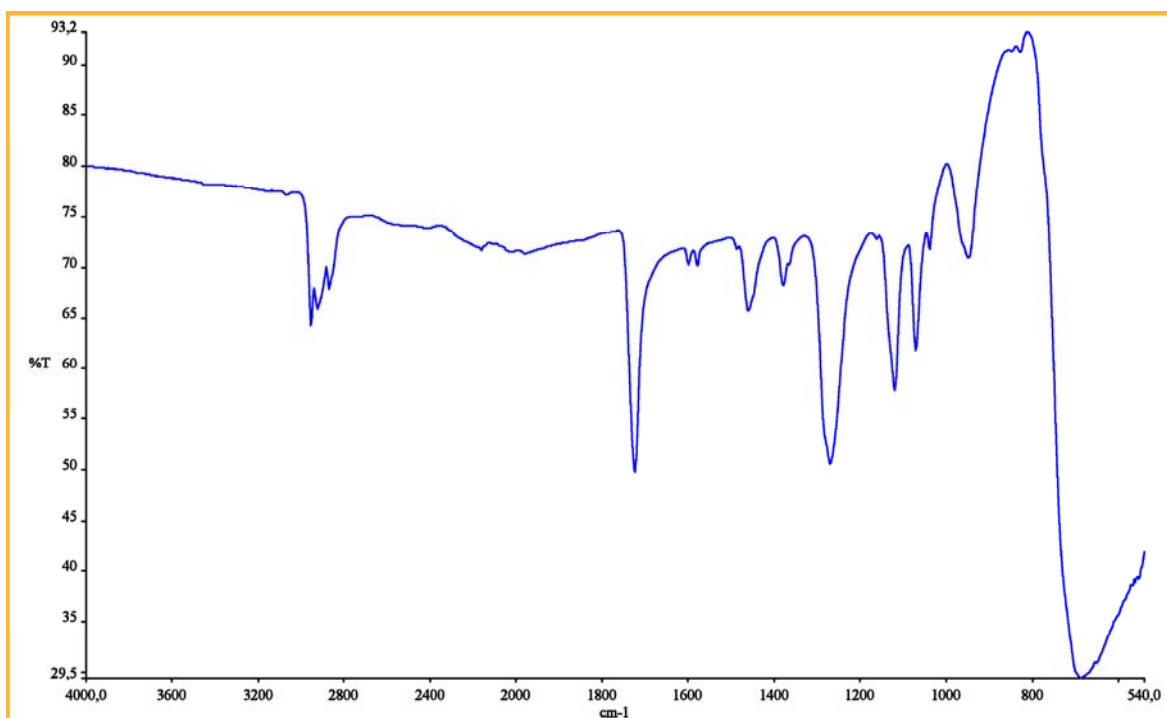


Abbildung 5.88: Mittelwertspektrum von Antimon Bluestar aus jeweils 3 Einzelmessungen von 5 Chargen (15 Einzelspektren)

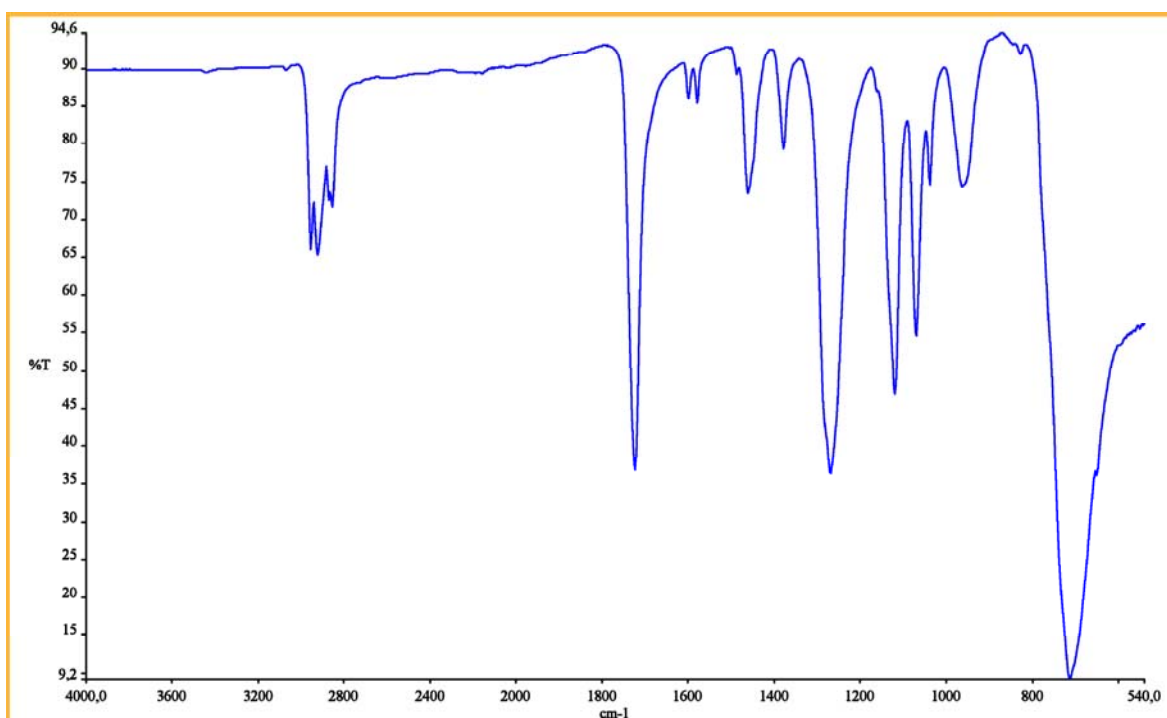


Abbildung 5.89: Mittelwertspektrum von Antimon EMB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 6 Chargen (18 Einzelspektren)

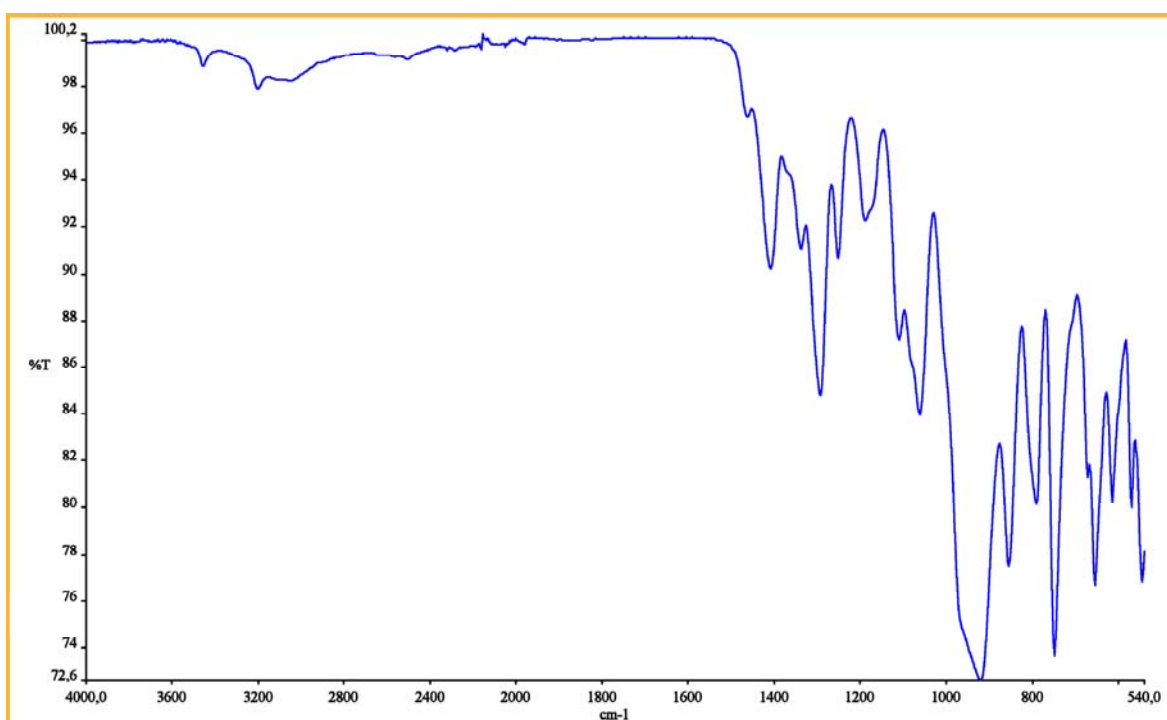


Abbildung 5.90: Mittelwertspektrum von Firebrake ZB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)

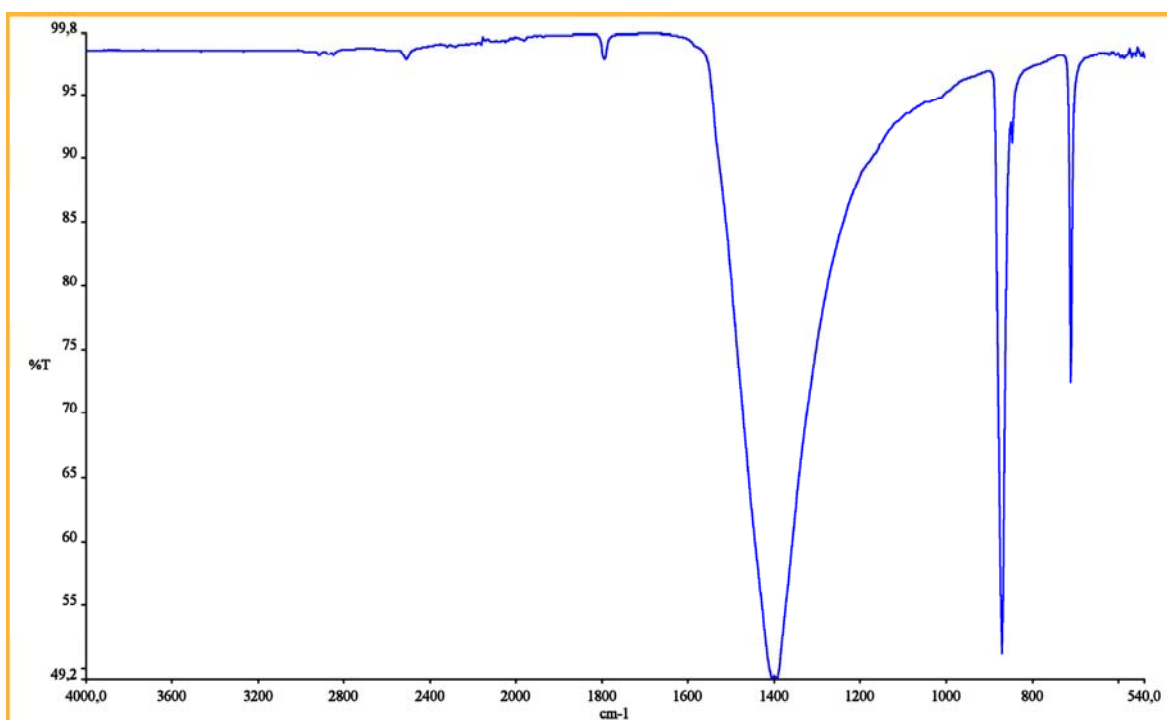


Abbildung 5.91: Mittelwertspektrum von Juralin MJ 3 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 2 Chargen (6 Einzelspektren)

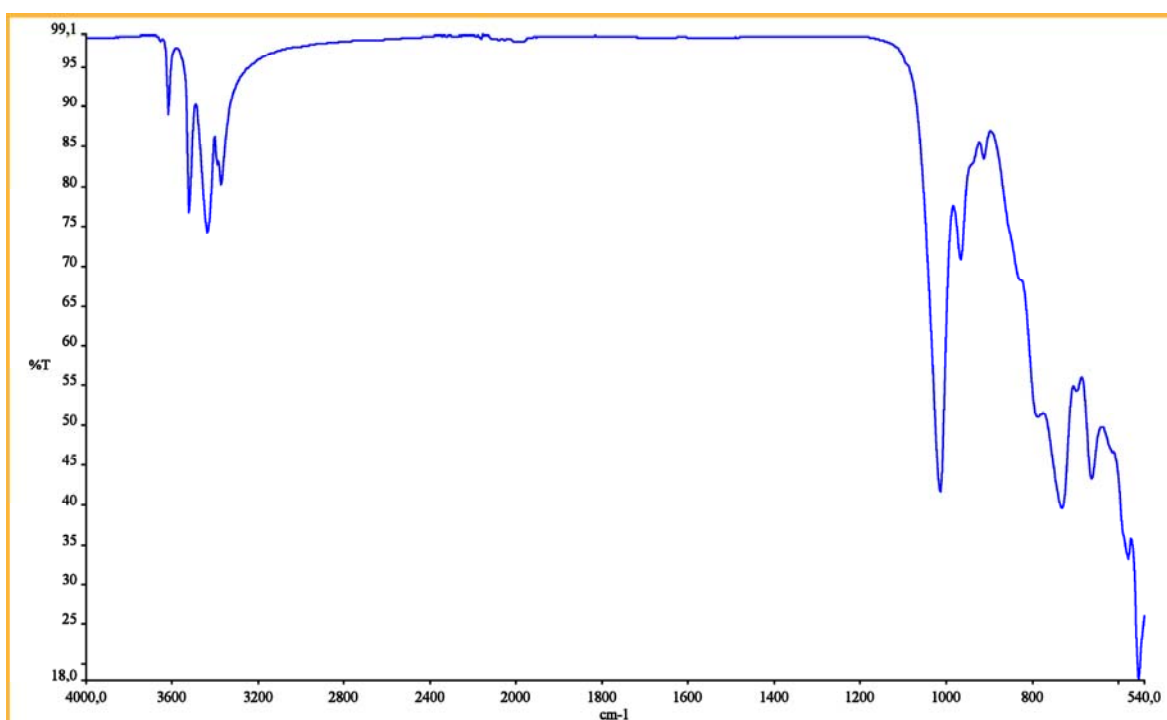


Abbildung 5.92: Mittelwertspektrum von Martinal OL 104/LE aus jeweils 3 Einzelmessungen von 11 Chargen (33 Einzelspektren)

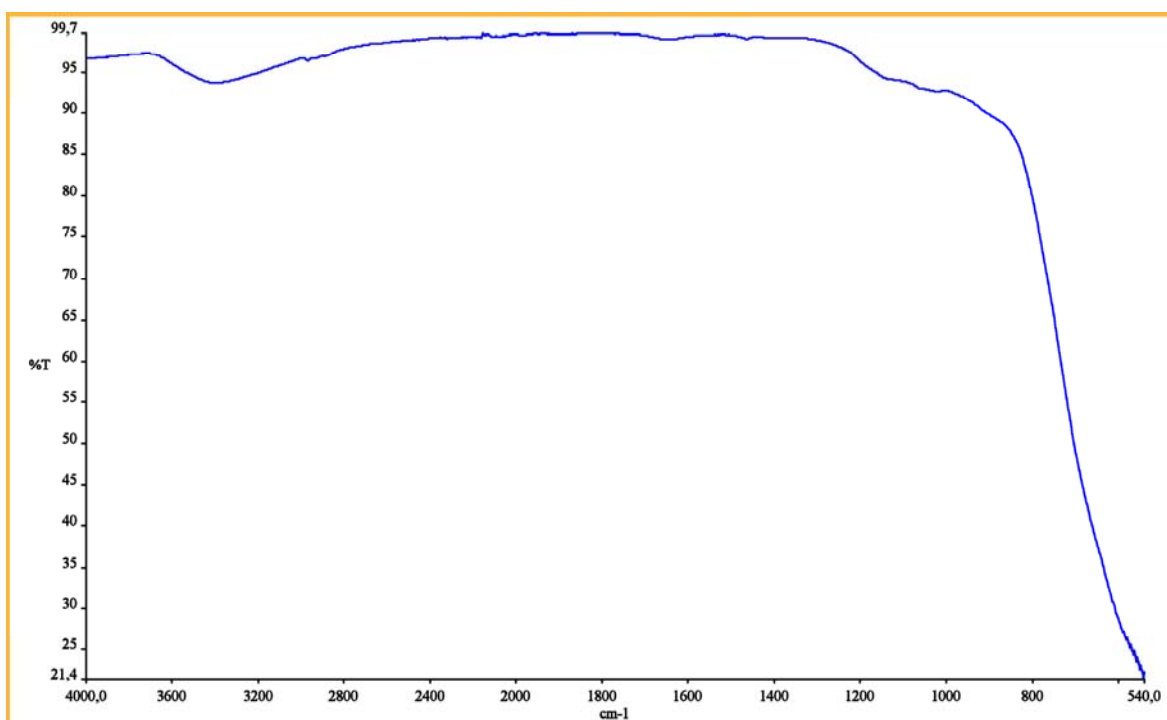


Abbildung 5.93: Mittelwertspektrum von Tiona aus jeweils 3 Einzelmessungen von 5 Chargen (15 Einzelspektren)

Es wurden alle aufgenommenen Einzelspektren einer anorganischen Additiv-Sorte mit allen Bibliotheksspektren verglichen, und die Korrelationskoeffizienten ermittelt. Die Grenzkorrelationskoeffizienten wurden als einseitiges Vertrauensintervall ($\alpha = 0,005$) mit Hilfe der Formel 5.1, 5.2 und 5.3 auf der Seite 123 berechnet. Tabelle 5.3 zeigt die entsprechende t-Werte.

Tabelle 5.88: t-Verteilungswerte der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten

Anorganisches-Additiv-Sorte	Spektranzahl	Freiheitsgrad	t - Wert
Antimon Bluestar	15	14	2,977
Antimon EMB	18	17	2,898
Firebrake ZB	10	9	3,250
Juralin MJ 3	6	5	4,032
Martinal OL 104/LE	33	32	2,738
Tiona	15	14	2,977

5.3.2.2 Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten

Es geht in diesem Schritt darum, ob eine bestimmte Probe tatsächlich der ihr zugeordneten Sorte angehört, oder ob möglicherweise eine Verwechslung oder Fehlcharge vorliegt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die mit dem Programm QUIRA nach Gleichung 2.13 errechneten maximalen und minimalen Korrelationskoeffizienten, die mittleren Korrelationskoeffizienten, die mittleren Standardabweichungen sowie die nach Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 ermittelten Vertrauensgrenzen aufgelistet. Die verwendeten Abkürzungen der nachfolgenden Tabellen sind im Folgenden und im Unterkapitel 5.1.2.3 auf der Seite 123 erläutert.

- Antb - Antimon Bluestar;
- Ante - Antimon EMB;
- Fire - Firebrake;
- Jura - Juralin MJ 3;
- Mart - Martinal OL 104/LE;

Tion - Tiona;

Für die Berechnung der Entscheidungsgrenze G_E wurde im Fall der anorganischen Additive ebenso wie bei der PVC-Sorten vorgegangen, das heißt: für die Fälle, wobei $G_Z - G_V < 0,02$ ist, wird die Entscheidungsgrenze G_E in die Mitte zwischen diese beiden Werte gelegt und mit der Gleichung 5.8 berechnet. Besteht ein größerer Abstand zwischen G_Z und G_V , so wird ein Toleranzabschlag von $T = 0,01$ vorgenommen.

Antimon Bluestar (Antb)

Tabelle 5.89: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Antimon Bluestar mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,99965	0,97993	0,04083	0,01626	0,02331	0,16496
K_{min}	0,99745	0,96460	0,03034	0,01344	0,01517	0,13125
K_{MW}	0,99885	0,97068	0,03654	0,01499	0,01965	0,14787
s	0,00072	0,00458	0,00319	0,00100	0,00256	0,01066
$G_o^{e \rightarrow f}$		0,98431	0,04604	0,01796	0,02727	0,17960
G_E	0,99672					

Tabelle 5.90: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Antimon Bluestar mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,99965	0,97400	0,03841	0,01655	0,02161	0,15368
K_{min}	0,99745	0,96698	0,03263	0,01399	0,01892	0,13792
K_{MW}	0,99885	0,97125	0,03677	0,01502	0,01999	0,14603
s	0,00072	0,00192	0,00190	0,00112	0,00068	0,00478
$G_o^{f \rightarrow e}$		0,97681	0,04294	0,01954	0,02185	0,16027
G_E	0,99672					
G_V	0,98431					

Die Ergebnisse in Tabelle 5.89 wurden auf Basis des Vergleichs aller Einzelspektren von Antimon Bluestar mit den Mittelwertspektren aller anorganischen Additiv-Sorten

über den Wellenzahlbereich 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} ermittelt. Basis der Tabelle 5.90 ist der Vergleich des Mittelwertspektrums von Antimon Bluestar mit allen Einzelspektren aller anorganischen Additiv-Sorten über den gleichen Wellenzahlbereich.

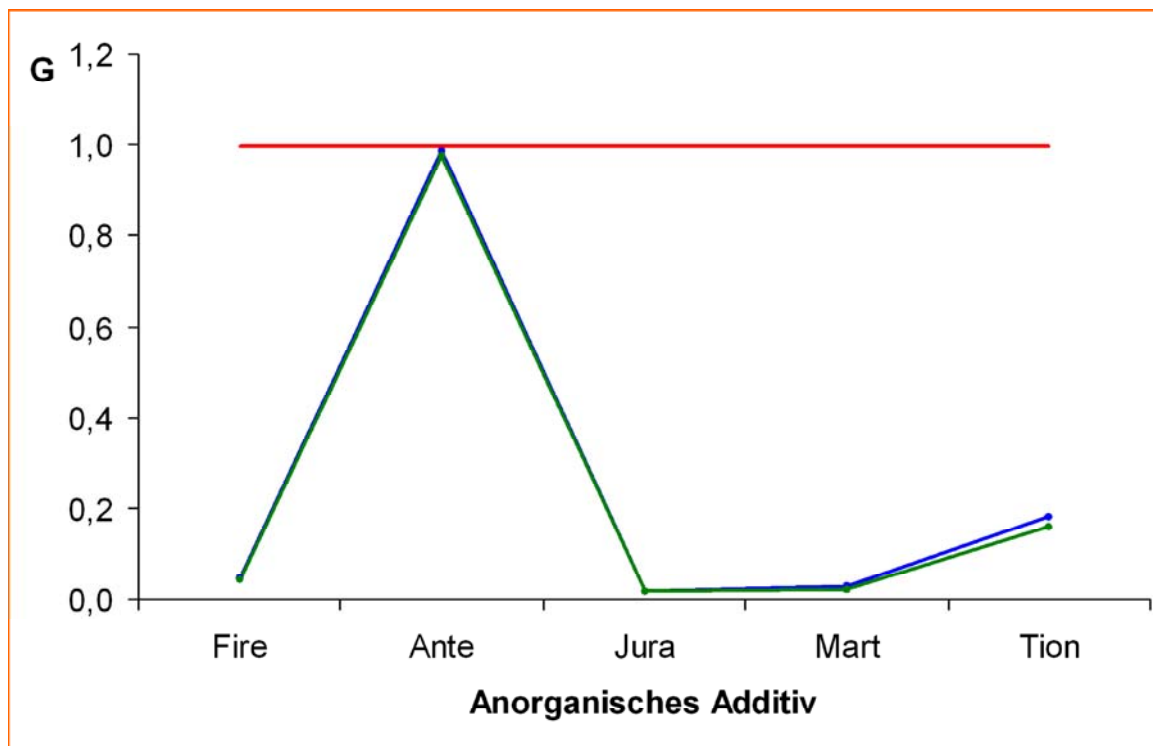


Abbildung 5.94: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Antimon Bluestar

Abbildung 5.94 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes. Die obere rote Linie bezieht sich auf die Zugehörigkeitsgrenze G_Z , die aus einem Vergleich der Einzelspektren von Antimon Bluestar mit dem eigenen Mittelwertspektrum resultiert. Die untere blaue Linie bezieht sich auf die $G_o^{e \rightarrow f}$ -Werte aus dem Vergleich der Einzelspektren von Antimon Bluestar mit den Mittelwertspektren aller anderen anorganischen Additiv-Sorten, und die untere grüne Linie entspricht den $G_o^{f \rightarrow e}$ -Werte aus dem Vergleich des Mittelwertspektrums von Antimon Bluestar mit allen Einzelspektren aller anderen anorganischen Additiv-Sorten.

In diesem Fall sind Antimon Bluestar und Antimon EMB am engsten benachbart mit einem Abstand von $G_Z - G_V = 0,99672 - 0,98431 = 0,01241$. Weil dieser Abstand kleiner als 0,02 ist, wurde die Gleichung 5.8 für die Berechnung der Entscheidungsgrenze G_E verwendet und das Ergebnis auf drei Stellen hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,99672 + 0,98431) = \mathbf{0,991}$$

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Antimon Bluestar ist in Tabelle 5.91 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.91: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Antimon Bluestar mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99672	>	0,991	>	0,98431
$P = 0,99971$				

Antimon EMB (Ante)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind in den Tabellen 5.92 und 5.93 dargestellt. Es wurde die ganze Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} verwendet.

Tabelle 5.92: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Antimon EMB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,97400	0,99990	0,03383	0,00559	0,02792	0,09994
K_{min}	0,96698	0,99858	0,02194	0,00017	0,02194	0,07826
K_{MW}	0,97125	0,99942	0,02680	0,00235	0,02471	0,09055
s	0,00192	0,00037	0,00373	0,00158	0,00198	0,00713
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,97681		0,03762	0,00691	0,03043	0,11121
G_E		0,99834				

Abbildung 5.95 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Wie erwartet, steht Antimon Bluestar am nächsten zu Antimon EMB. Der Abstand zwischen ihnen beträgt 0,01403.

Für die Festlegung der Entscheidungsgrenze G_E wurde wiederum die Gleichung 5.8 verwendet, und das Ergebnis auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = \frac{1}{2} \cdot (0,99834 + 0,98431) = \mathbf{0,991}$$

Die Korrelationskoeffizientengrenzwerte und der P -Wert für die Identifizierung von Antimon EMB sind in Tabelle 5.94 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.93: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Antimon EMB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,97993	0,99990	0,02941	0,00394	0,02715	0,10149
K_{min}	0,96460	0,99858	0,02348	0,00013	0,02265	0,07957
K_{MW}	0,97068	0,99942	0,02696	0,00180	0,02441	0,08949
s	0,00458	0,00037	0,00215	0,00174	0,00104	0,00654
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,98431		0,03394	0,00883	0,02726	0,10897
G_E		0,99834				
G_V	0,98431					

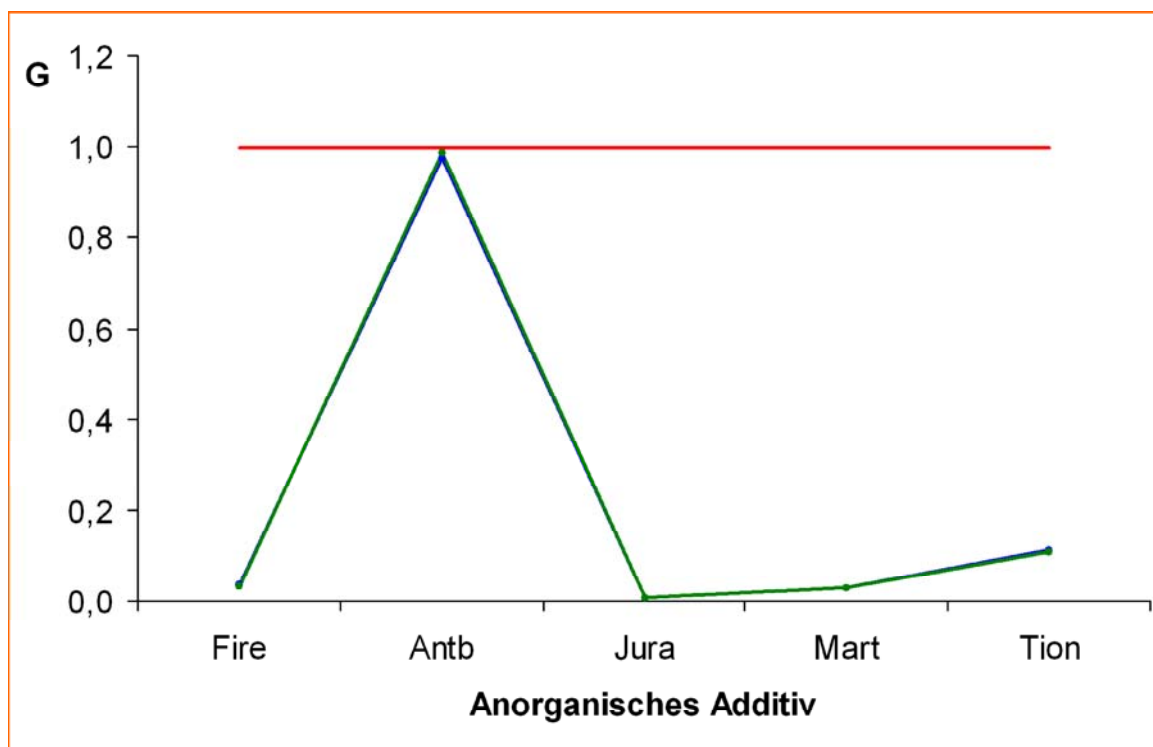


Abbildung 5.95: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Antimon EMB

Tabelle 5.94: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Antimon EMB mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99834	>	0,991	>	0,98431
$P = 0,99981$				

Firebrake ZB (Fire)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Firebrake ZB sind in den Tabellen 5.95 und 5.96 zusammengefasst. Die verwendete Wellenzahlbereich lag zwischen 4000 cm^{-1} und 540 cm^{-1} .

Tabelle 5.95: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Firebrake ZB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,03841	0,02941	0,99950	0,03978	0,04412	0,01494
K_{min}	0,03263	0,02348	0,99572	0,02877	0,04006	0,00927
K_{MW}	0,03677	0,02696	0,99841	0,03404	0,04241	0,01239
s	0,00190	0,00215	0,00111	0,00351	0,00133	0,00194
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,04294	0,03394		0,04544	0,04675	0,01871
G_{min}			0,99479			

Tabelle 5.96: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Firebrake ZB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,04083	0,03383	0,99950	0,04867	0,04865	0,02047
K_{min}	0,03034	0,02194	0,99572	0,02113	0,04000	0,00817
K_{MW}	0,03654	0,02680	0,99841	0,03337	0,04265	0,01265
s	0,00319	0,00373	0,00111	0,01041	0,00204	0,00302
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,04604	0,03762		0,07534	0,04825	0,02165
G_E			0,99479			
G_V	0,07534					

Abbildung 5.96 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Der Abstand zwischen Firebrake ZB und den anderen anorganischen Additiv-Sorten ist sehr groß.

Für die Festlegung des Grenzkorrelationskoeffizienten G_E wurde ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,99479 - 0,01 = \mathbf{0,985}$$

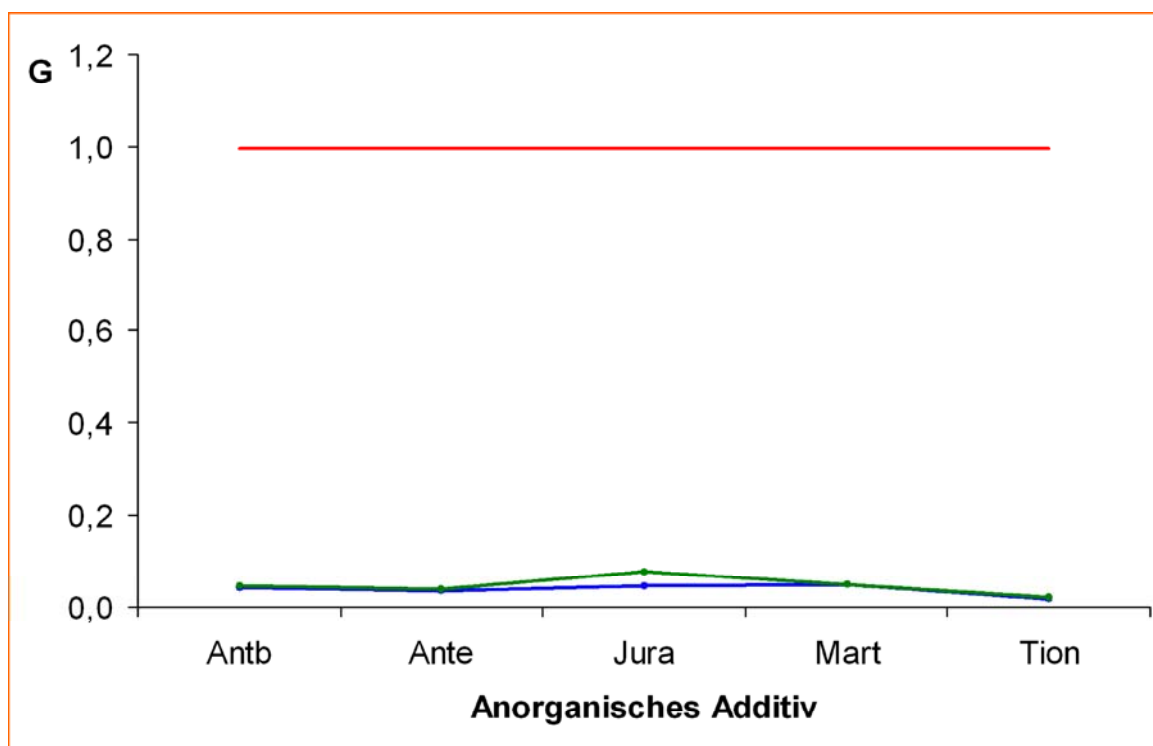


Abbildung 5.96: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Firebrake ZB

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Firebrake ZB sind in Tabelle 5.97 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.97: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Firebrake ZB mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99479	>	0,985	>	0,07534
$P = 1,00000$				

Juralin MJ 3 (Jura)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von Juralin MJ 3 sind in den Tabellen 5.98 und 5.99 angegeben. Es wurde wiederum die ganze Wellenzahlbereich verwendet.

Abbildung 5.97 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhalts.

Der Abstand zwischen G_Z und G_V ist in diesem Fall sehr groß, so dass die Diskriminierung problemlos ist.

Tabelle 5.98: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Juralin MJ 3 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,01655	0,00394	0,04867	0,99836	0,02569	0,01943
K_{min}	0,01399	0,00013	0,02113	0,98944	0,01998	0,00999
K_{MW}	0,01502	0,00180	0,03337	0,99561	0,02315	0,01550
s	0,00112	0,00174	0,01041	0,00316	0,00264	0,00405
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,01954	0,00883	0,07534		0,03382	0,03184
G_E				0,98287		

Tabelle 5.99: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Juralin MJ 3 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,01626	0,00559	0,03978	0,99836	0,02659	0,01789
K_{min}	0,01344	0,00017	0,02877	0,98944	0,02002	0,01244
K_{MW}	0,01499	0,00235	0,03404	0,99561	0,02291	0,01523
s	0,00100	0,00158	0,00351	0,00316	0,00128	0,00137
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,01796	0,00691	0,04544		0,02642	0,01931
G_E				0,98287		
G_V	0,07534					

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde, ähnlich wie vorher, ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,98287 - 0,01 = \mathbf{0,973}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Juralin MJ 3 sind in Tabelle 5.100 noch einmal angegeben.

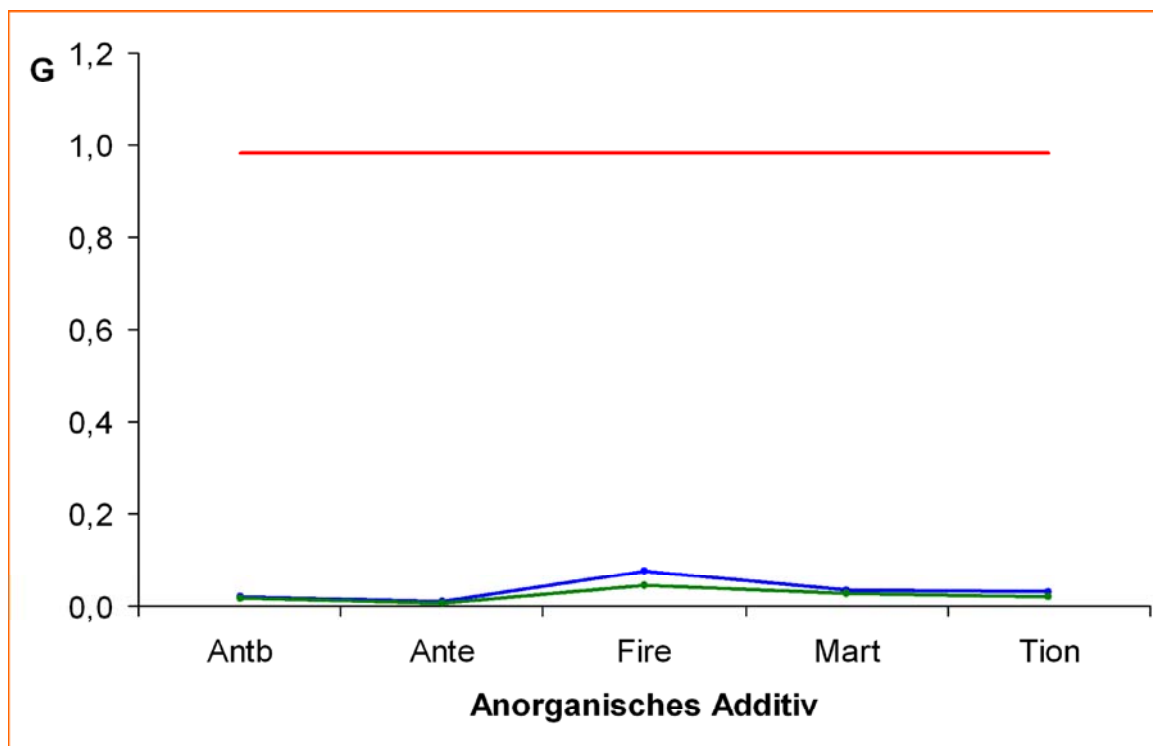


Abbildung 5.97: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Juralin MJ 3

Tabelle 5.100: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Juralin MJ 3 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,98287	>	0,973	>	0,07534
$P = 1,00000$				

Martinal OL 104/LE (Mart)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind im Fall von Martinal OL 104/LE in den Tabellen 5.101 und 5.102 dargestellt.

Tabelle 5.101: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Martinal OL 104/LE mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,02161	0,02715	0,04865	0,02659	0,99984	0,10825
K_{min}	0,01892	0,02265	0,04000	0,02002	0,99537	0,10209
K_{MW}	0,01999	0,02441	0,04265	0,02291	0,99919	0,10546
s	0,00068	0,00104	0,00204	0,00128	0,00086	0,00142
$G_{max}^{e \rightarrow f}$	0,02185	0,02726	0,04825	0,02642		0,10936
G_E					0,99683	

Tabelle 5.102: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektrums von Martinal OL 104/LE mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,02331	0,02792	0,04412	0,02569	0,99984	0,10862
K_{min}	0,01517	0,02194	0,04006	0,01998	0,99537	0,09858
K_{MW}	0,01965	0,02471	0,04241	0,02315	0,99919	0,10432
s	0,00256	0,00198	0,00133	0,00264	0,00086	0,00300
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,02727	0,03043	0,04675	0,03382		0,11325
G_E					0,99683	
G_V	0,11325					

Abbildung 5.98 zeigt eine graphische Darstellung der Grenzkorrelationskoeffizienten.

Der Abstand zwischen den Grenzwerten ist ausreichend groß, so dass die Diskriminierung unproblematisch ist.

Für die Festlegung der Entscheidungsgrenze G_E wurde wiederum von der Zugehörigkeitsgrenze G_Z ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stellen hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,99683 - 0,01 = \mathbf{0,987}$$

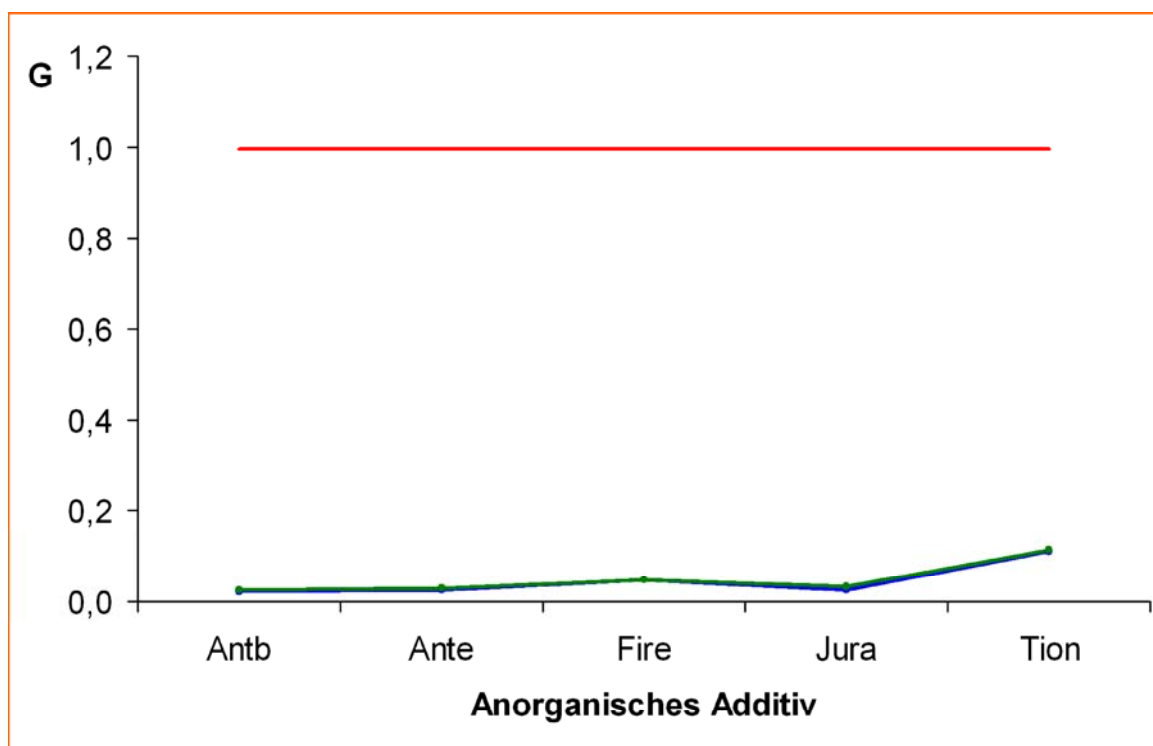


Abbildung 5.98: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Martinal OL 104/LE

Die Korrelationskoeffizientengrenzwerte und der P -Wert für die Identifizierung von Martinal OL 104/LE sind in Tabelle 5.103 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.103: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Martinal OL 104/LE mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99683	>	0,987	>	0,11325
$P = 1,00000$				

Tiona (Tion)

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten sind im Fall von Tiona über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} in den Tabellen 5.104 und 5.105 zusammengefasst.

Abbildung 5.99 zeigt eine graphische Darstellung der Vertrauensgrenzen.

Der Abstände zwischen den Korrelationskoeffizienten von Tiona und von den anderen anorganischen Additiven sind ausreichend groß.

Tabelle 5.104: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Tiona mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,15368	0,10149	0,02047	0,01789	0,10862	0,99725
K_{min}	0,13792	0,07957	0,00817	0,01244	0,09858	0,99009
K_{MW}	0,14603	0,08949	0,01265	0,01523	0,10432	0,99463
s	0,00478	0,00654	0,00302	0,00137	0,00300	0,00191
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,16027	0,10897	0,02165	0,01931	0,11325	
G_E						0,98894

Tabelle 5.105: Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Tiona mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	Antb	Ante	Fire	Jura	Mart	Tion
K_{max}	0,16496	0,09994	0,01494	0,01943	0,10825	0,99725
K_{min}	0,13125	0,07826	0,00927	0,00999	0,10209	0,99009
K_{MW}	0,14787	0,09055	0,01239	0,01550	0,10546	0,99463
s	0,01066	0,00713	0,00194	0,00405	0,00142	0,00191
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,17960	0,11121	0,01871	0,03184	0,10936	
G_E						0,98894
G_V	0,17960					

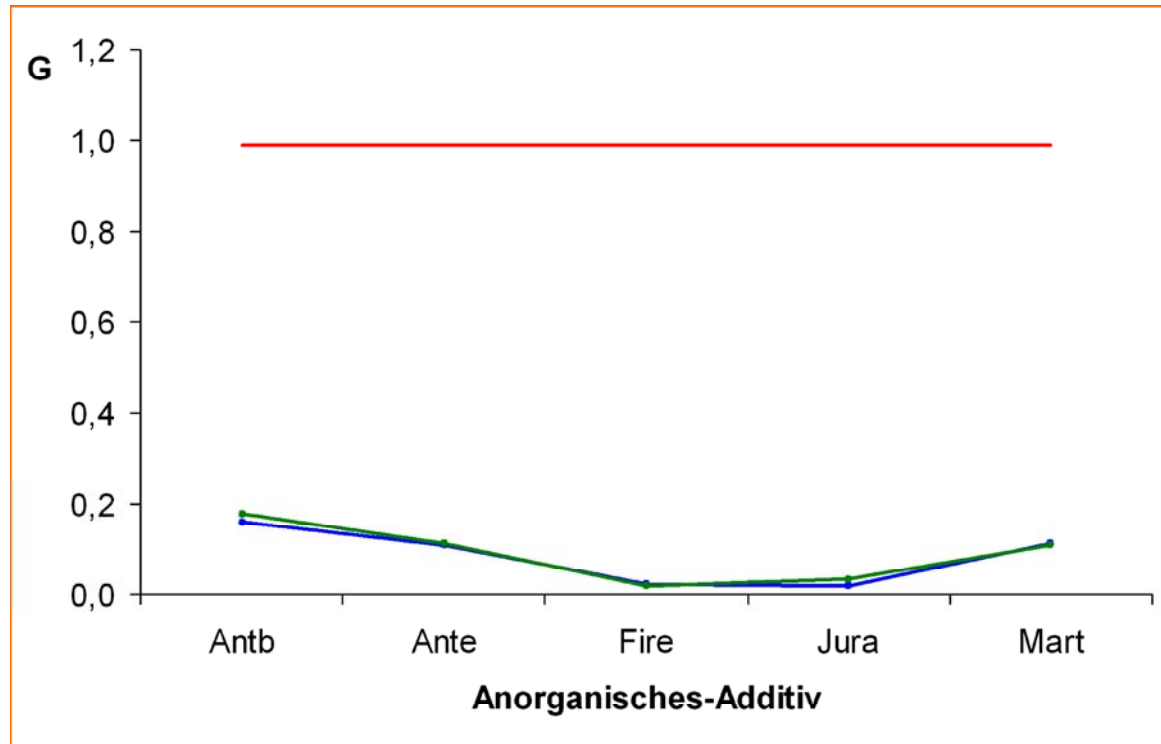


Abbildung 5.99: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Tiona

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde wiederum ein Toleranzabschlag von 0,01 vorgenommen und auf drei Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,01 = 0,98894 - 0,01 = \mathbf{0,979}$$

Die Grenzwerte der Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von Tiona sind in Tabelle 5.106 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.106: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Tiona mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,98894	>	0,979	>	0,17960
$P = 1,00000$				

5.3.2.3 Identifizierungsverfahren

Die Identifizierung der anorganischen Additiv-Sorten findet nach dem Ausschlussprinzip in einem Schritt statt. Es wird eine bestimmte anorganischen Additiv-Sorte vorgege-

ben, die dann mit Hilfe des angegebenen Grenzwertes für den Korrelationskoeffizienten G_E entweder bestätigt oder abgelehnt wird. Jede einzelne anorganische Additiv-Sorte wurde mit einem eigenen charakteristischen Grenzwert G_E vorgesehen.

Die Parameter für die Identifizierung sind in Tabelle 5.107 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.107: Parameter für die Bibliothekskalibration der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik

Schritt	Sortenvorgabe	Wellenzahlbereich	G_E	P
1	Antimon Bluestar	4000 - 540 cm^{-1}	0,991	0,99971
1	Antimon EMB	4000 - 540 cm^{-1}	0,991	0,99981
1	Firebrake ZB	4000 - 540 cm^{-1}	0,985	1,00000
1	Juralin MJ 3	4000 - 540 cm^{-1}	0,973	1,00000
1	Martinal OL 104/LE	4000 - 540 cm^{-1}	0,987	1,00000
1	Tiona	4000 - 540 cm^{-1}	0,979	1,00000

5.3.2.4 Überprüfung der Bibliothekskalibration

Tabelle 5.108: Überprüfung der Bibliothekskalibration für die anorganischen Additiv-Sorten mit der Diamant-ATR-Technik

Anorganisches Additiv	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
Antimon Bluestar	(1.) Antb?	0,9979	0,991	JA
	(2.) Ante?	0,9701	0,991	NEIN
Antimon EMB	(1.) Ante?	0,9997	0,991	JA
	(2.) Antb?	0,9713	0,991	NEIN
Firebrake ZB	(1.) Fire?	0,9972	0,985	JA
	(2.) Jura?	0,0299	0,973	NEIN
Juralin MJ 3	(1.) Jura?	0,9912	0,973	JA
	(2.) Fire?	0,0305	0,985	NEIN
Martinal OL 104/LE	(1.) Mart?	0,9994	0,987	JA
	(2.) Tion?	0,1043	0,979	NEIN
Tiona	(1.) Tion?	0,9936	0,979	JA
	(2.) Antb?	0,1437	0,991	NEIN

Um die Empfindlichkeit und Robustheit der Bibliothekskalibration zu überprüfen, wurde von jeder anorganischen Additiv-Sorte willkürlich eine Charge ausgewählt und dann ein zweistufiger Test durchgeführt. Zunächst wurde im ersten Schritt die richtige Sorte vorgegeben und IR-spektroskopisch vermessen. Im zweiten Schritt wurde eine Sorte, die zu der richtigen am Ähnlichsten ist, vorgegeben und anschließend die gleiche Probe noch mal vermessen. Die Ergebnisse dieser Identitätsprüfungen sind in Tabelle 5.108 zusammengestellt.

Laut Tabelle 5.108 wurden die unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten im ersten Schritt richtig erkannt und im zweiten Schritt richtigerweise als nicht identisch erkannt.

Das Identitätskontroll-Modell für die unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten ist somit geeignet, die vorhandenen anorganischen Additiv-Sorten einwandfrei zu identifizieren.

5.4 Identitätskontrolle der unterschiedlichen Haftvermittler

Für die Untersuchungen standen insgesamt 3 unterschiedliche Haftvermittler-Sorten zur Verfügung.

Laut Tabelle 5.109 wurden insgesamt 25 Chargen von 3 unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten untersucht. Die ersten beiden Haftvermittler-Sorten stammen von Bayer. Es handelt sich um Isocyanate in Weichmacher gelöst. Im KU 2001 wurde das TDI (Toluylen-di-isocyanat) nicht als Monomeres, sondern als Trimeres verwendet. Bei allen Haftvermittlern handelt es sich um viskose Flüssigkeiten, ihre Viskosität steigt mit der Zeit durch Feuchtigkeitsaufnahme.

Die Identifizierung der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten ist unproblematisch. Obwohl in den beiden ersten Haftvermittler-Sorten der Hauptwirkstoff Toluyden-di-isocyanat (TDI) ist, unterscheiden sie sich trotzdem ausreichend voneinander, dank der enthaltenen anderen Bestandteile. Zum Beispiel enthalten sie unterschiedliche Weichmacher-Sorten und der Haftvermittler KU 2007 enthält zusätzlich noch Diphenyl-methan-di-isocyanat (MDI). Diese Unterschiede führen zu eindeutiger spektroskopischer Unterscheidbarkeit, so dass eine Diskriminierung in diesem Fall auch möglich ist.

Tabelle 5.109: Zur Verfügung stehende Haftvermittler-Sorten

Nr.	Name	Chargen	Hersteller	Art
1	KU 2001	8	Bayer	Aromatisches Polyisocyanurat in Dibuthylphthalat. Auf Basis von Toluylen-di-isocyanat(TDI), Mischung aus 2,6- und 4,6-Isomer in Dibuthylphthalat (DBP) gelöst.
2	KU 2007	16	Bayer	Polyisocyanurate in Dioctylphthalat. Auf Basis von Toluylen-di-isocyanat(TDI), Mischung aus 2,6- und 4,6-Isomer und Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) in Dioctylphthalat (DOP) gelöst.
3	Reomas	1	Reomas	Präpolymer mit Isocyanat Gruppen.

5.4.1 Clusteranalyse der unterschiedlichen Haftvermittler

Die dickflüssigen Haftvermittler-Proben wurden im Nahen Infrarot mit Hilfe eines Transflexionsmesskopfes und Lichtleiter und im Mittleren Infrarot mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik vermessen. Bei allen Chargen wurden zusätzlich zwei, bei Reomas drei, Wiederholmessungen durchgeführt. Alle Spektren wurden mit Hilfe des BÜCHI-Programms NIRCAL ausgewertet. Bei der Kalibration wurden 2/3 der Spektren in das Kalibrationsset und 1/3 in ein unabhängiges Validationsset aufgenommen.

5.4.1.1 Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Nahen Infrarot

Abbildung 5.100 gibt einen Überblick über die NIR-Originalspektren der drei unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten. Die Spektren wurden mit einem Transflexionsmesskopf in einer effektiven Schichtdicke von 2 mm aufgenommen. Die verschiedenen Haftvermittler-Sorten sind mit unterschiedlichen Farben dargestellt.

Abbildung 5.100 zeigt, dass Reomas sich deutlich von den beiden anderen Haftvermittler-Sorten unterscheidet.

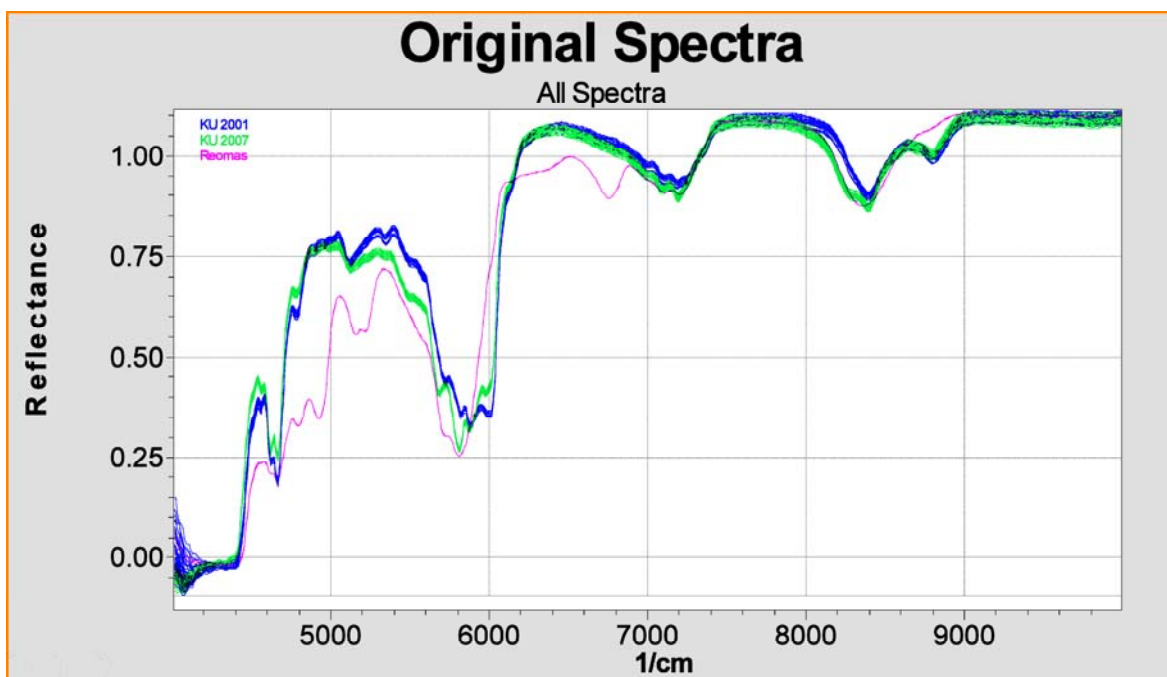


Abbildung 5.100: NIR-Originalspektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten

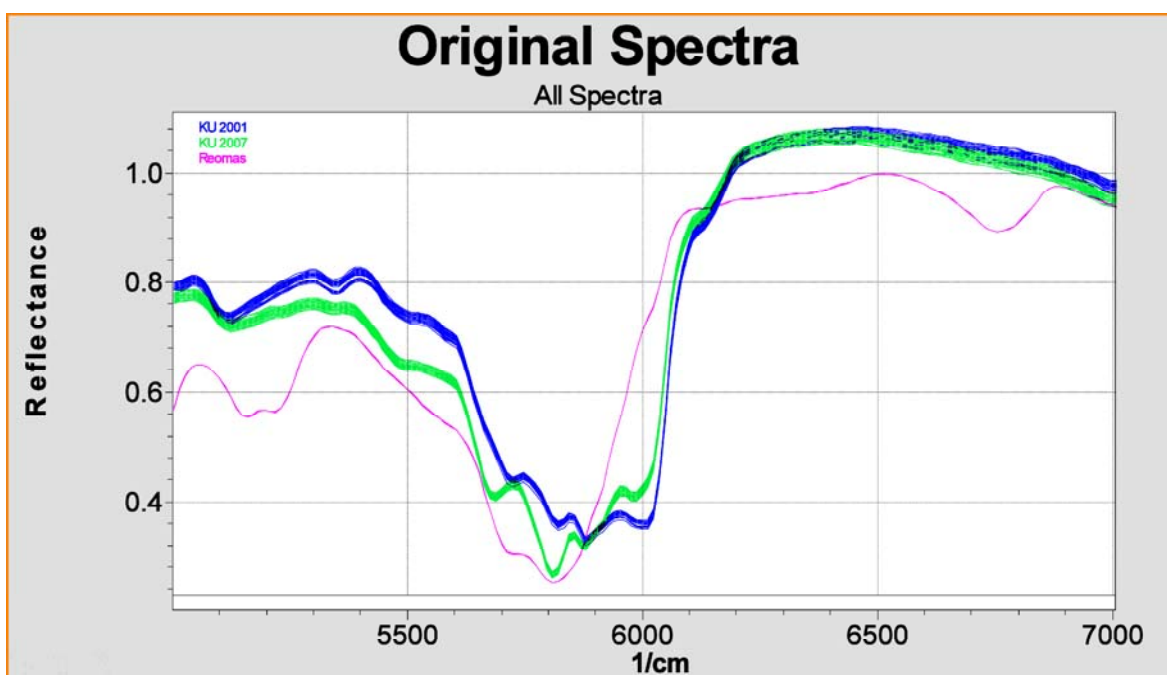


Abbildung 5.101: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.100 im Spektralbereich zwischen 5000 cm^{-1} und 7000 cm^{-1}

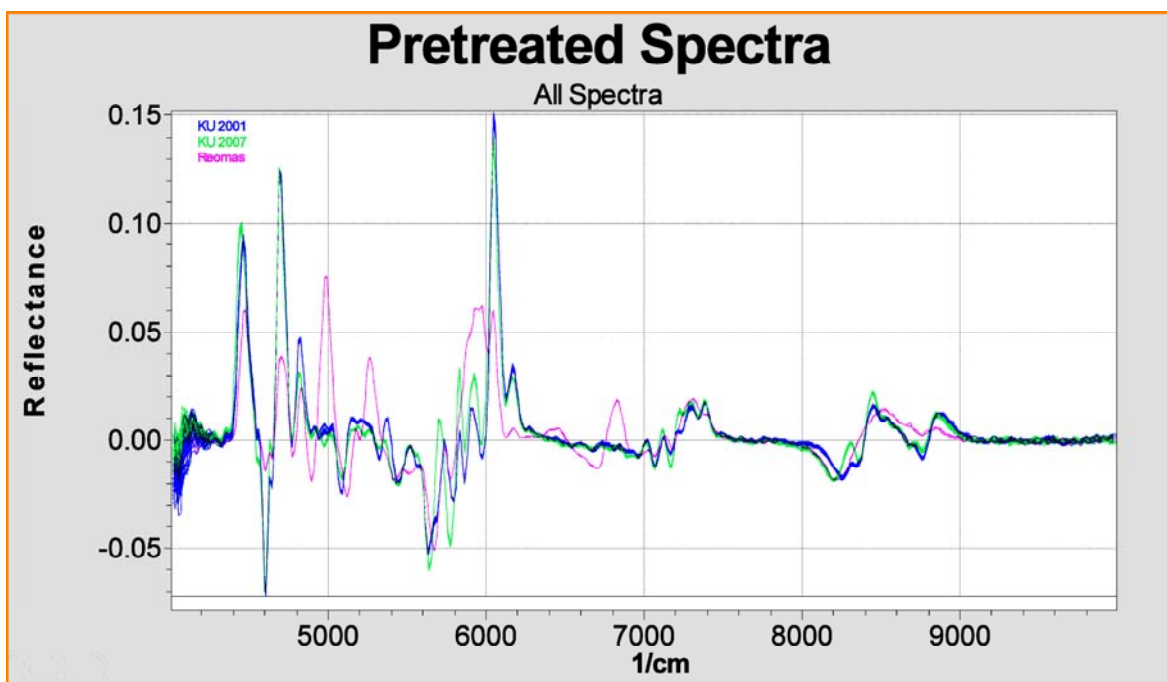


Abbildung 5.102: NIR-Spektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten nach Vorbehandlung

Abbildung 5.101 zeigt einen Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.100 im Spektralbereich von 5000 cm^{-1} bis 7000 cm^{-1} .

Die Unterschiede zwischen KU 2001, der als Weichmacher DBP (Dibutylphthalat) enthält, und KU 2007, der als Weichmacher DOP (Di-isooctyl-phthalat) enthält, sind hauptsächlich auf die unterschiedlichen Weichmacher, die als Lösemittel verwendet werden, zurückzuführen. So ist zum Beispiel die Bande bei 5810 cm^{-1} , bezüglich deren Intensität sich die beiden Haftvermittler deutlich unterscheiden, im Di-isooctyl-phthalat (DOP) viel intensiver als im Dibutylphthalat (DBP) (s. Abbildung 5.101). Die Bande bei 6000 cm^{-1} stammt dagegen von MDI (Diphenyl-methan-di-isocyanat) beziehungsweise TDI (Toluylen-di-isocyanat). Auch die Unterschiede im Bereich von 8100 cm^{-1} bis 8600 cm^{-1} zwischen KU 2001 und KU 2007 sind im Wesentlichen auf dem Weichmacher zurückzuführen.

Abbildung 5.102 zeigt die vorbehandelten Spektren. Als Vorbehandlung wurde die erste Ableitung gewählt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Weichmacher-Sorten sind hier deutlicher zu erkennen.

Abbildung 5.103 stellt das Ergebnis der Cluster-Analyse in einem Koordinatensystem aus den ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering) dar. Es wurde der Spektralbereich von 4440 cm^{-1} bis 9000 cm^{-1} verwendet.

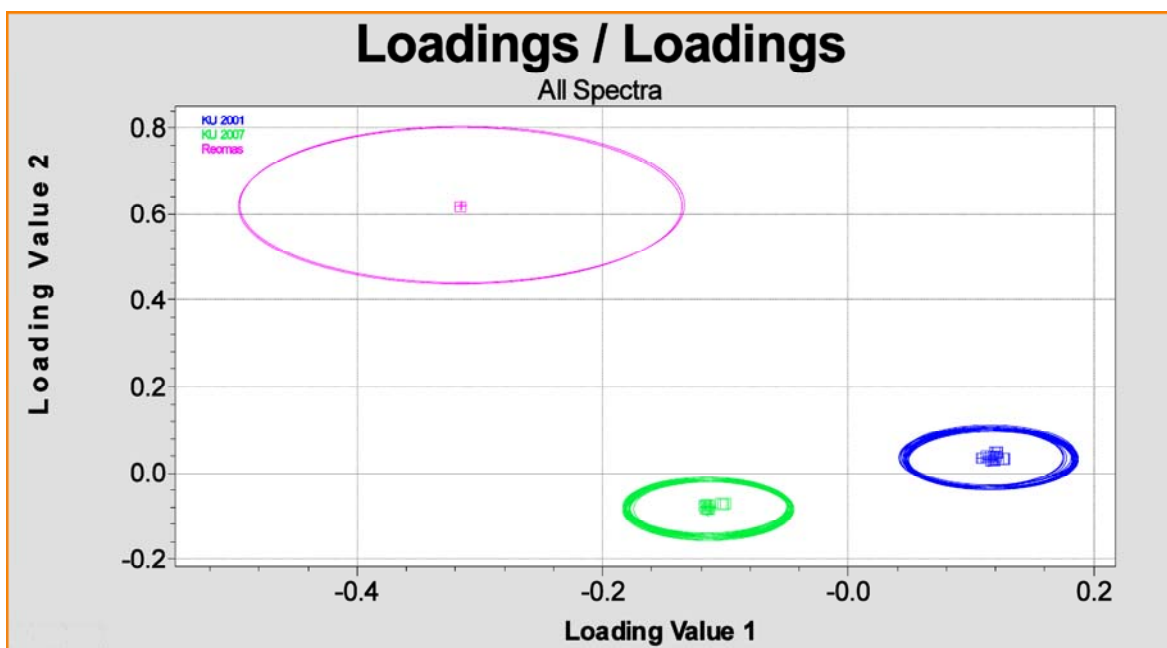


Abbildung 5.103: Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der NIR-Spektren der Haftvermittler ($Q_{Clu}=0,91$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Die drei Haftvermittler lassen sich ohne Schwierigkeiten eindeutig gegeneinander diskriminieren. Der Q_{Clu} -Wert beträgt diesmal 0,91.

5.4.1.2 Clusteranalyse mit Hilfe der Spektroskopie im Mittleren Infrarot

Abbildung 5.104 zeigt einen Überblick über die im Mittleren Infrarot aufgenommenen Spektren aller Haftvermittler-Sorten, einschließlich aller Chargen, wobei eine zweifache, bei Reomas dreifache, Wiederholmessung durchgeführt wurde, so dass insgesamt 76 Spektren vorliegen. Die verschiedenen Haftvermittler-Sorten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

Abbildung 5.105 zeigt einen Ausschnitt der IR-Originalspektren im Spektralbereich zwischen 630 cm^{-1} und 2440 cm^{-1} . Die Unterschiede zwischen KU 2001 (mit dem Weichmacher DBP) und KU 2007 (mit dem Weichmacher DOP) sind wiederum hauptsächlich auf die unterschiedlichen Weichmacher zurückzuführen, aber einige der Banden können den Isocyanatgruppen zugeordnet werden. Im Wesentlichen handelt es sich um die scharfe Isocyanatbande bei 2270 cm^{-1} und eine intensive Bande bei 1410 cm^{-1} . Letztere dürfte auf ein oligomeres Isocyanat zurückzuführen sein.

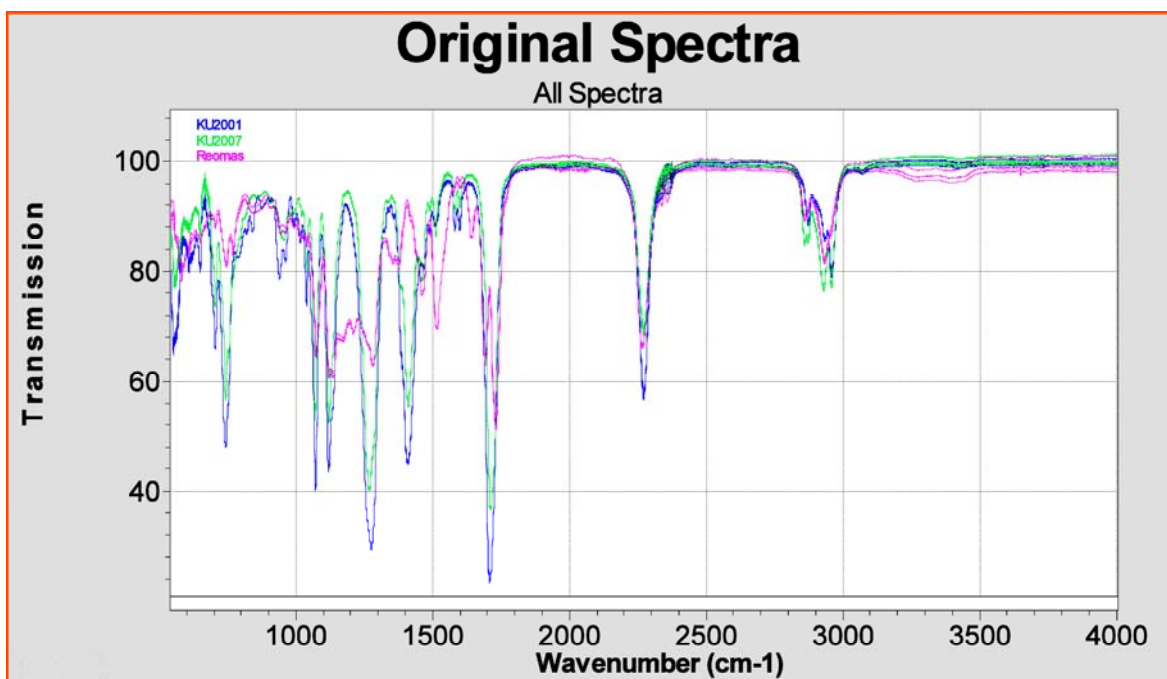


Abbildung 5.104: MIR-Originalspektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten

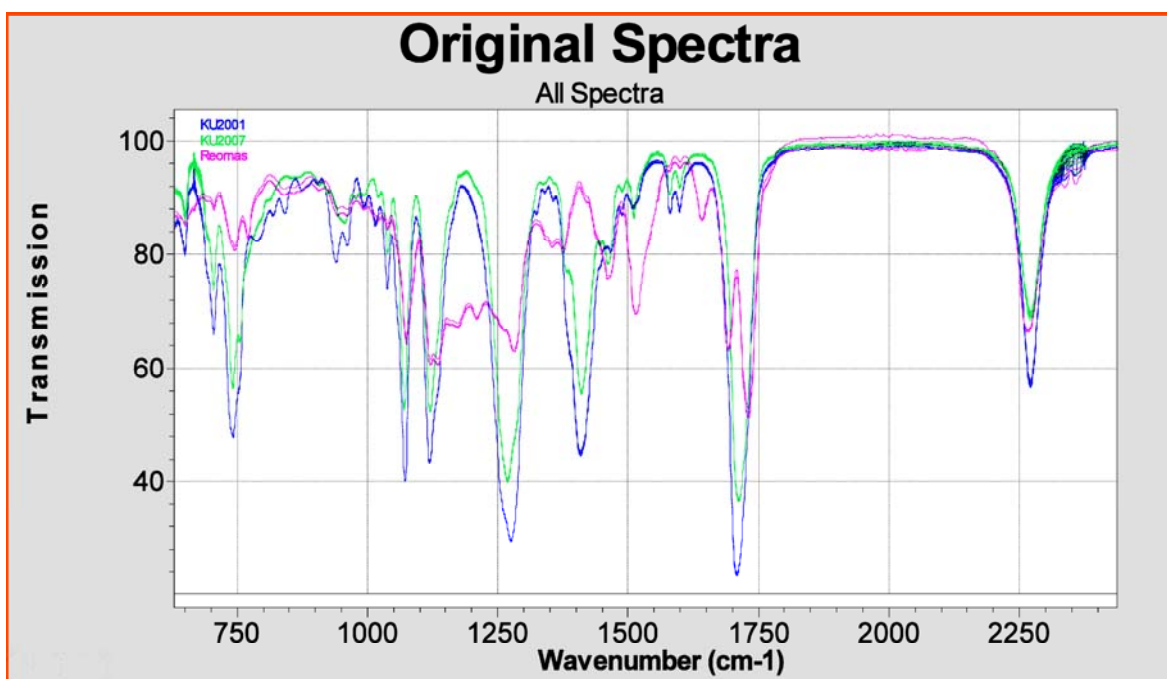


Abbildung 5.105: Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.104 im Spektralbereich zwischen 630 cm^{-1} und 2440 cm^{-1}

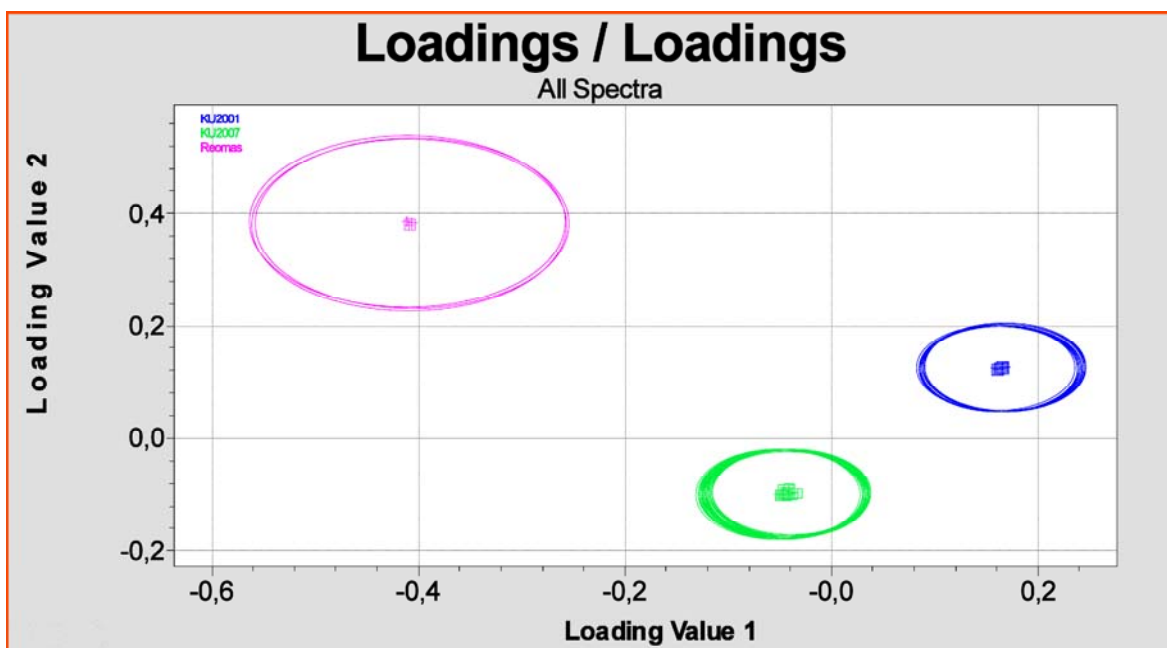


Abbildung 5.106: Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der MIR-Spektren der Haftvermittler ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet

Reomas stellt einen gesonderten Fall dar und unterscheidet sich sehr stark von den beiden KU Haftvermittlern.

Abbildung 5.106 zeigt das Ergebnis der Clusteranalyse der Spektren im Mittleren Infrarot im Koordinatensystem der ersten beiden Faktoren (nach Mean Centering). Als Datenvorbehandlung wurde die erste Ableitung nach Savitzky-Golay (9 Punkte) gewählt. Es wurde die volle spektrale Information im ganzen Spektralbereich von 540 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} verwendet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle drei Haftvermittler sich im Mittleren Infrarot ohne Schwierigkeiten eindeutig gegeneinander diskriminieren lassen. Die Unterscheidbarkeit ist besser als im Nahinfrarot-Bereich, was sich auch in der Höhe des Q_{clu} -Wertes von 0,94 widerspiegelt.

5.4.2 Bibliothekskalibration im Mittleren Infrarot auf Basis der Korrelationskoeffizienten von unterschiedlichen Haftvermittlern

Diese Identifizierung wurde, ebenso wie in vorigen Fällen, mit Hilfe der Korrelationskoeffizienten einzelnen Spektren im Verhältnis zu dem jeweiligen Mittelwertspektren ausgearbeitet.

Die Grenzkorrelationskoeffizienten wurden mit Hilfe der Formel 5.1, 5.2 und 5.3 auf Seite 123 berechnet. Die entsprechenden t-Werte für die unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten sind in Tabelle 5.110 aufgelistet.

Tabelle 5.110: t-Verteilungswerte der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten

Haftvermittler-Sorte	Spektrenzahl	Freiheitsgrad	t - Wert
KU 2001	24	23	2,807
KU 2007	48	47	2,685
Reomas	4	3	5,841

Die Reproduzierbarkeit ist bei der Messungen von flüssigen Haftvermittler-Proben sehr Gut. Deswegen wird die gleiche Regel wie bei den Weichmachern angewendet. Wenn $G_Z - G_V < 0,002$ ist, wird die Entscheidungsgrenze G_E mit der Gleichung 5.8 berechnet und in die Mitte zwischen Zugehörigkeitsgrenze und Verwechslungsgrenze gelegt, ansonst wird ein Toleranzabschlag von $T = 0,001$ abgezogen.

5.4.2.1 Anlegen von Bibliotheksspektren

Als Erstes wurde Bibliotheksspektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten angelegt. Dazu wurden aus jeweils 3 oder 4 Einzelmessungen der Chargen jeder Sorte aus der Tabelle 5.109 auf der Seite 232 ein Mittelwertspektrum für die entsprechende Sorte errechnet. Abbildungen 5.107, 5.108 und 5.109 zeigen die entsprechende Mittelwertspektren.

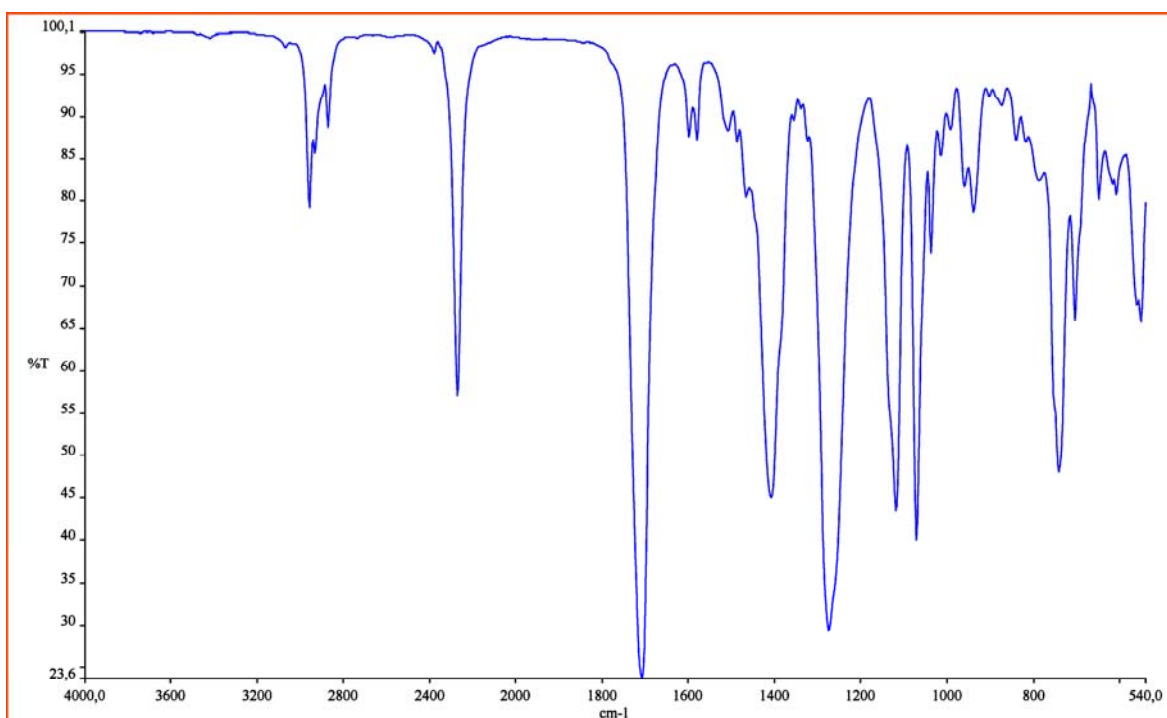


Abbildung 5.107: Mittelwertspektrum von KU 2001 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)

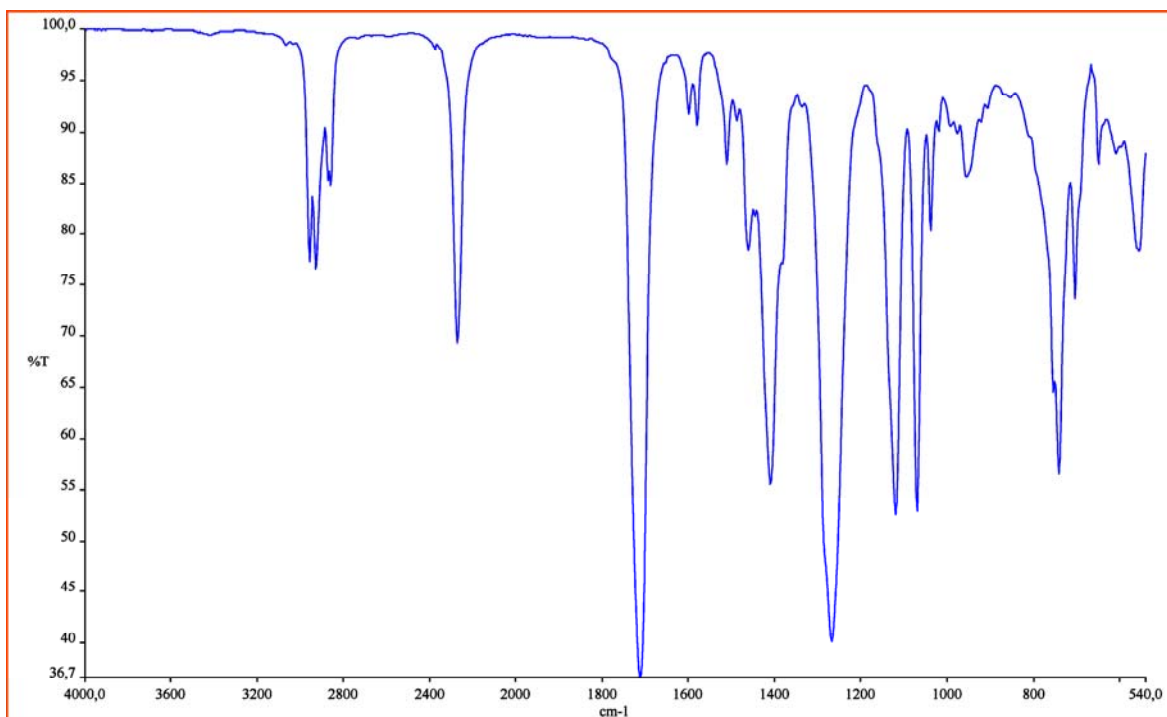


Abbildung 5.108: Mittelwertspektrum von KU 2007 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 16 Chargen (48 Einzelspektren)

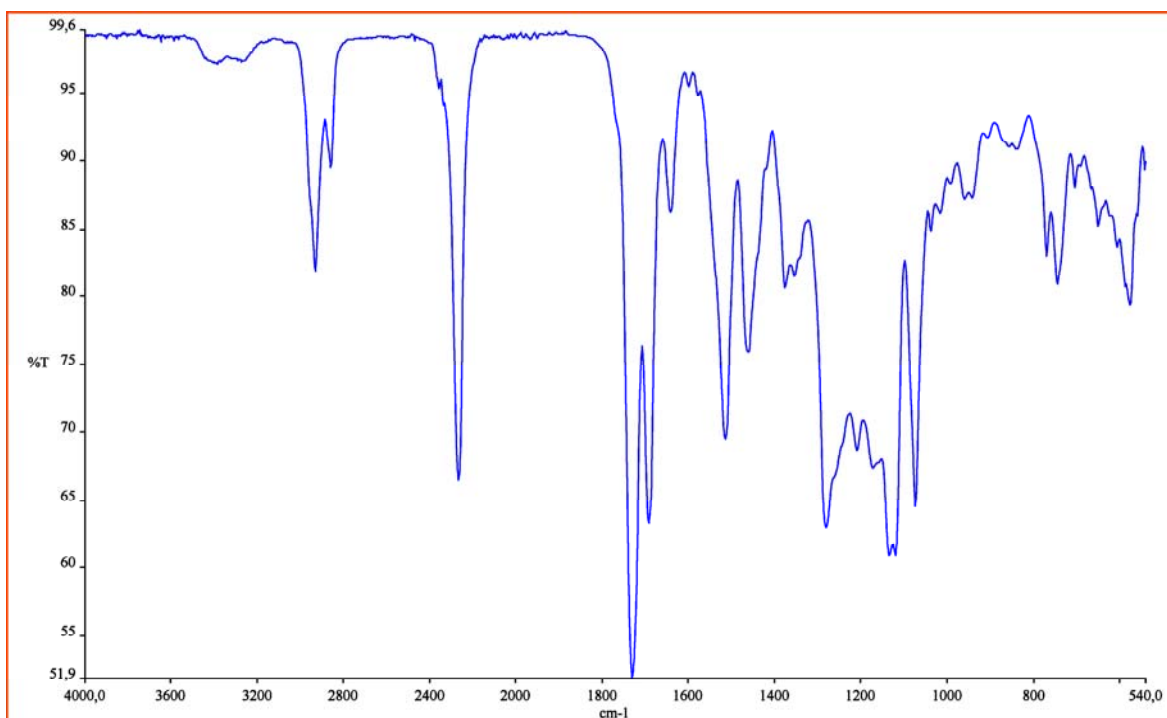


Abbildung 5.109: Mittelwertspektrum von Reomas aus jeweils 4 Einzelmessungen von 1 Charge (4 Einzelspektren)

5.4.2.2 Grenzwert für die Identifizierung als Isocyanat-Haftvermittler

Die Vertrauensbereichsgrenzen wurden mit Hilfe der Formel 5.1, 5.2 und 5.3 auf der Seite 123 berechnet. Es wurden alle aufgenommenen Einzelspektren einer Haftvermittler-Sorte mit allen Bibliotheksspektren verglichen (s. die einzelnen Zeilen der Tabelle 5.111), und so die Korrelationskoeffizienten ermittelt. In den Spalten sind die Korrelationskoeffizienten aus dem Vergleich von den unterschiedlichen Chargen einzelner Haftvermittler-Sorten mit dem gleichen Bibliotheksspektrum eingetragen. Die Berechnung wurde über den Wellenzahlbereich von 2350 cm^{-1} bis 2150 cm^{-1} durchgeführt. Dieser Wellenzahlbereich beinhaltet die scharfe Isocyanatbande bei 2270 cm^{-1} .

In Tabelle 5.111 sind jeweils der größte, der kleinste, der mittlere Korrelationskoeffizient und die untere Vertrauensgrenze aufgelistet. Die blau markierten Korrelationskoeffizienten sind durch den Vergleich unterschiedlicher Chargen einzelner Haftvermittler-Sorten mit dem zugehörigen Bibliotheksspektrum entstanden. Der rot markierte Korrelationskoeffizient ist der kleinste Korrelationskoeffizient.

Tabelle 5.111: Maximale (K_{max}), minimale (G_{min}), mittlere (K_{MW}) Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen (G_{min}) der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 2350 bis 2150 cm^{-1}

		KU 2001	KU 2007	Reomas
KU 2001	K_{max}	0,99999	0,97022	0,84107
	K_{min}	0,99992	0,96675	0,83148
	K_{MW}	0,99997	0,96894	0,83762
	G_{min}	0,99992	0,96638	0,83069
KU 2007	K_{max}	0,97595	0,99997	0,94159
	K_{min}	0,96566	0,99949	0,92602
	K_{MW}	0,96893	0,99992	0,93651
	G_{min}	0,96328	0,99967	0,92772
Reomas	K_{max}	0,83943	0,93741	0,99986
	K_{min}	0,83667	0,93587	0,99974
	K_{MW}	0,83804	0,93670	0,99983
	G_{min}	0,83145	0,93290	0,99947

Laut Tabelle 5.111 beträgt der kleinste Korrelationskoeffizient $K = 0,83069$, so dass sich daraus der untere Grenzwert (G_{Iso}) von **0,8300** für die Identifizierung als Isocyanat-Haftvermittler ergibt.

5.4.2.3 Grenzwerte für die Identifizierung der unterschiedlichen Haftvermittler

Es geht in diesem Schritt darum, ob eine bestimmte Probe tatsächlich der ihr zugeordneten Sorte angehört, oder ob möglicherweise eine Verwechslung oder Fehlcharge vorliegt.

Für die sichere Identifizierung müssen wir bei jeder Haftvermittler-Sorte eine eigene für sie spezifische Entscheidungsgrenze ermitteln.

KU 2001

Die Ergebnisse in Tabelle 5.112 wurden auf Basis des Vergleichs aller Einzelspektren von KU 2001 mit den Mittelwertspektren aller Haftvermittler-Sorten ermittelt. in Tabelle 5.113 ist die Basis der Berechnung der Vergleich des Mittelwertspektrums von KU 2001

Tabelle 5.112: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von KU 2001 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	KU 2001	KU 2007	Reomas
K_{max}	0,99998	0,93515	0,32308
K_{min}	0,99991	0,93317	0,31936
K_{MW}	0,99996	0,93422	0,32127
s	0,00002	0,00056	0,00127
$G_o^{e \rightarrow f}$		0,93578	0,32483
G_Z	0,99990		

Tabelle 5.113: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von KU 2001 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	KU 2001	KU 2007	Reomas
K_{max}	0,99998	0,93689	0,37401
K_{min}	0,99991	0,93269	0,36113
K_{MW}	0,99996	0,93424	0,36978
s	0,00002	0,00097	0,00587
$G_o^{f \rightarrow e}$		0,93685	0,40405
G_Z	0,99990		
G_V	0,93685		

mit allen Einzelspektren aller Haftvermittler-Sorten. Der verwendete Wellenzahlbereich lag zwischen 4000 cm^{-1} und 540 cm^{-1} .

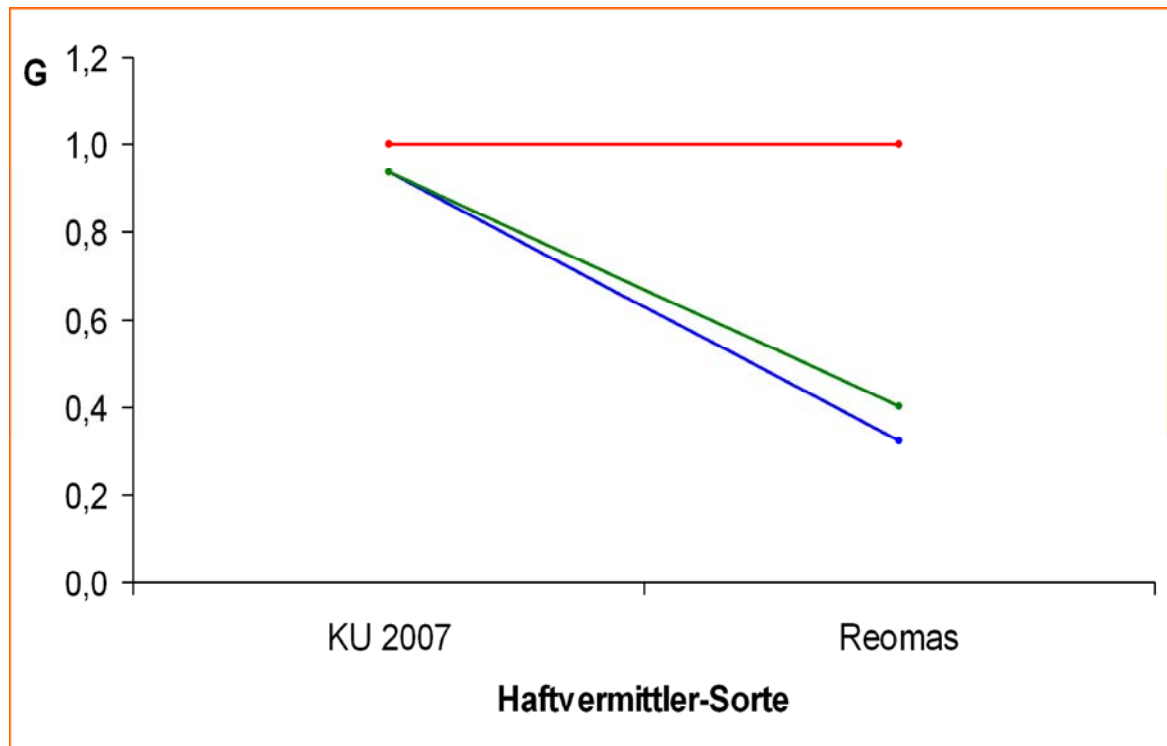


Abbildung 5.110: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von KU 2001 im Wellenzahlbereich von 4000 bis 540 cm^{-1}

Abbildung 5.110 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes.

Der Haftvermittler KU 2001 ist mit KU 2007 am engsten benachbart mit einem Abstand von $G_Z - G_V = 0,99990 - 0,93685 = 0,06305$.

Tabelle 5.114: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von KU 2001 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	$>$	G_E	$>$	G_V
0,99990	$>$	0,9989	$>$	0,93685
$P = 1,00000$				

Für die Festlegung des Entscheidungsgrenzwertes G_E wird von der Zugehörigkeitsgrenze G_Z ein Toleranzabschlag von $0,001$ vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99990 - 0,001 = \mathbf{0,9989}$$

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von KU 2001 sind in Tabelle 5.114 noch einmal angegeben.

KU 2007

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von dem Haftvermittler KU 2007 sind in den Tabellen 5.115 und 5.116 zusammengefasst.

Tabelle 5.115: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von KU 2007 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	KU 2001	KU 2007	Reomas
K_{max}	0,93689	0,99997	0,36418
K_{min}	0,93269	0,99957	0,35784
K_{MW}	0,93424	0,99993	0,36132
s	0,00097	0,00007	0,00190
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,93685		0,36641
G_Z		0,99974	

Tabelle 5.116: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von KU 2007 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	KU 2001	KU 2007	Reomas
K_{max}	0,93515	0,99997	0,40668
K_{min}	0,93317	0,99957	0,39610
K_{MW}	0,93422	0,99993	0,40367
s	0,00056	0,00007	0,00508
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,93578		0,43336
G_Z		0,99974	
G_V	0,93685		

Abbildung 5.111 zeigt eine graphische Darstellung des Ergebnisses.

KU 2001 steht am engsten benachbart zu KU 2007 mit einem Abstand von $G_Z - G_V = 0,99974 - 0,93685 = 0,06289$. Die Diskriminierung ist also gut möglich.

Für die Festlegung des Grenzwertes G_E wurde ähnlich wie vorher verfahren:

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99974 - 0,001 = \mathbf{0,9987}$$

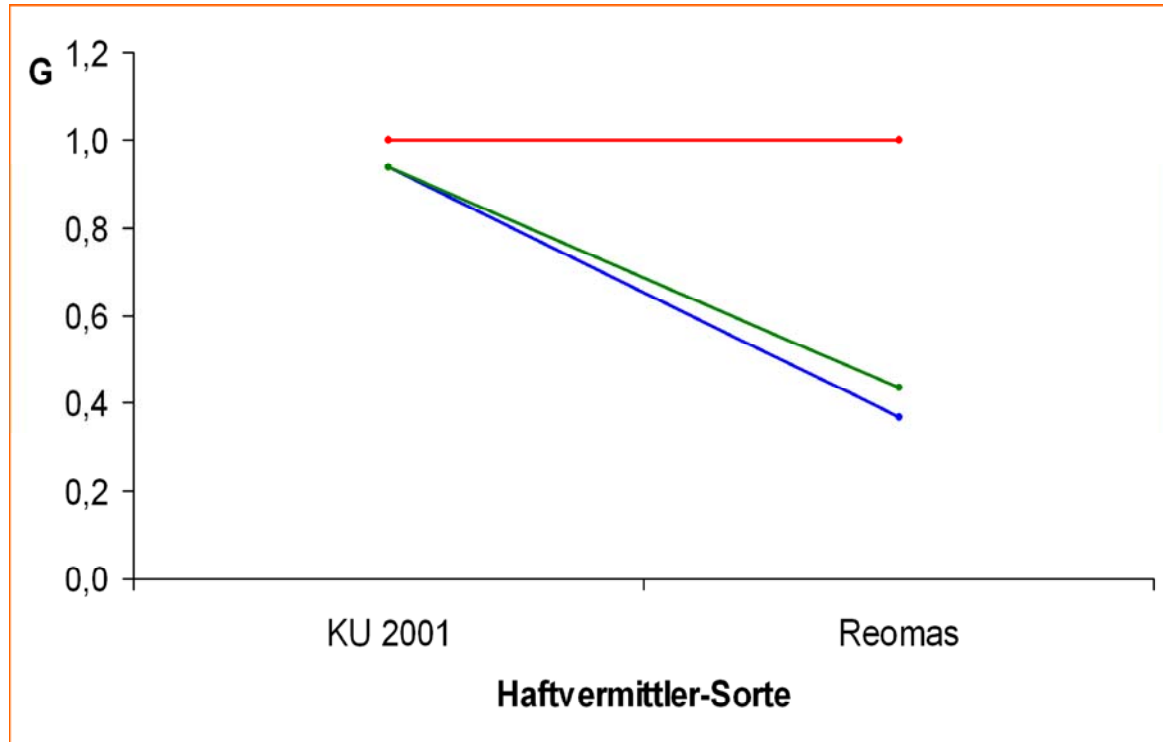


Abbildung 5.111: Graphische Darstellung der Grenzwerte G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von KU 2007 im Wellenzahlbereich von 4000 bis 540 cm^{-1}

Die Grenzwerte des Korrelationskoeffizienten und der P -Wert für die Identifizierung von KU 2007 sind in Tabelle 5.117 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.117: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von KU 2007 mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99974	>	0,9987	>	0,93685
$P = 1,00000$				

Reomas

Die Ergebnisse der Auswertung der Korrelationskoeffizienten im Fall von dem Haftvermittler Reomas sind in den Tabellen 5.118 und 5.119 dargestellt.

Abbildung 5.112 zeigt eine graphische Darstellung des Sachverhaltes.

Tabelle 5.118: Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Reomas mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	KU 2001	KU 2007	Reomas
K_{max}	0,37401	0,40668	0,99956
K_{min}	0,36113	0,39610	0,99783
K_{MW}	0,36978	0,40367	0,99907
s	0,00587	0,00508	0,00083
$G_o^{e \rightarrow f}$	0,40405	0,43336	
G_Z			0,99420

Tabelle 5.119: Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Reomas mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}

	KU 2001	KU 2007	Reomas
K_{max}	0,32308	0,36418	0,99956
K_{min}	0,31936	0,35784	0,99783
K_{MW}	0,32127	0,36132	0,99907
s	0,00127	0,00190	0,00083
$G_o^{f \rightarrow e}$	0,32483	0,36641	
G_Z			0,99420
G_V	0,43336		

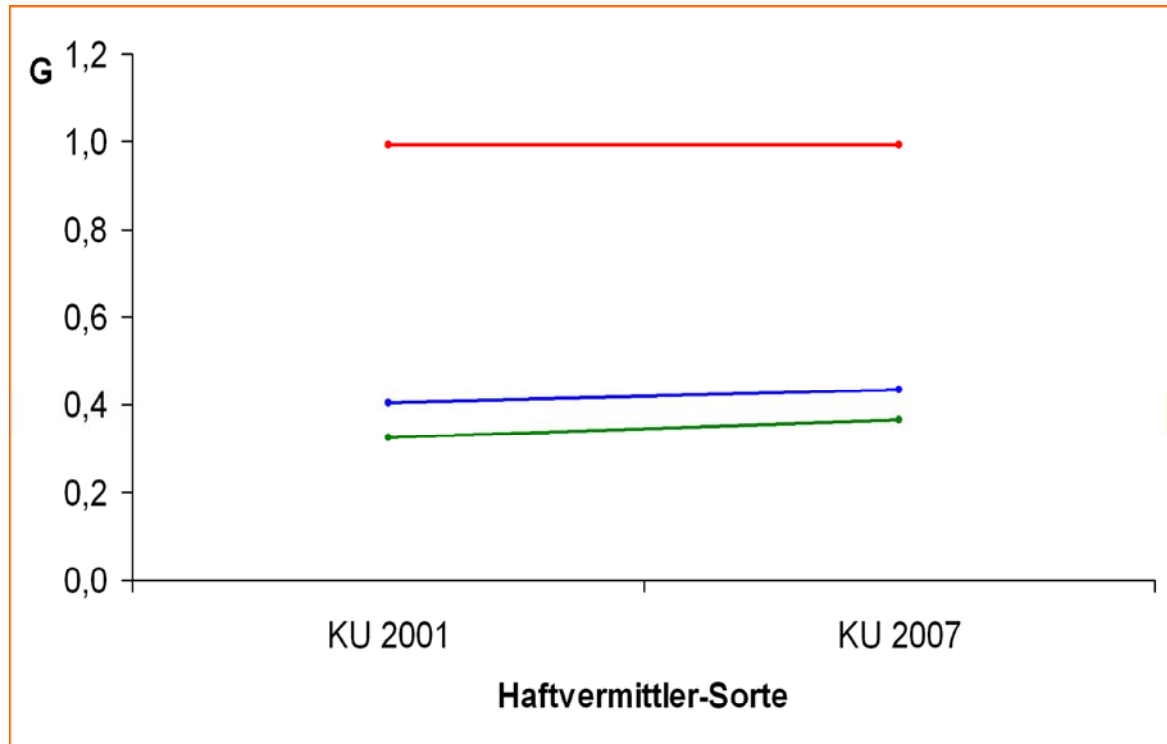


Abbildung 5.112: Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Reomas im Wellenzahlbereich von 4000 bis 540 cm^{-1}

Der Abstand Reomas und den anderen Haftvermittler sind ausreichend groß, so dass die Diskriminierung unproblematisch ist.

Für die Festlegung des Grenzkorrelationskoeffizienten G_E wurde wiederum ein Toleranzabschlag von 0,001 vorgenommen und auf vier Stelle hinter dem Komma gerundet.

$$G_E = G_Z - 0,001 = 0,99420 - 0,001 = \mathbf{0,9932}$$

Die Korrelationskoeffizientengrenzwerte und der P -Wert für die Identifizierung von Reomas sind in Tabelle 5.120 noch einmal angegeben.

Tabelle 5.120: Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Reomas mit Diamant-ATR-Technik

G_Z	>	G_E	>	G_V
0,99420	>	0,9932	>	0,43336
$P = 0,99996$				

5.4.2.4 Identifizierungsverfahren

Die Identifizierung wird wiederum in zwei Schritte durchgeführt. Im ersten Schritt findet die Überprüfung, ob es sich um einen Isocyanat-Haftvermittler handelt. Hierbei wird gegen den Grenzwert G_{Haft} geprüft. Im zweiten Schritt wird dann die spezielle Haftvermittler-Sorte gegen den für jede einzelne Sorte charakteristischen Entscheidungsgrenzwert G_E geprüft.

Die Parameter für die Identifizierung sind in Tabelle 5.121 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 5.121: Parameter für die Bibliothekskalibration der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik

Schritt	Sortenvorgabe	Wellenzahlbereich	G_E	P
1	Isocyanat-Haftvermittler	2350 - 2150 cm^{-1}	0,8300	-
2	KU 2001	4000 - 540 cm^{-1}	0,9989	1,00000
	KU 2007	4000 - 540 cm^{-1}	0,9987	1,00000
	Reomas	4000 - 540 cm^{-1}	0,9932	0,99996

Tabelle 5.121 zeigt, dass die Grenzwerte bei Haftvermittler ebenso wie bei Weichmacher auf höheren Werte als bei den PVC- und anorganischen Additive eingestellt sind. Die sind höher, weil es sich um flüssige Produkte handelt, die mit hoher Reproduzierbarkeit gekennzeichnet sind.

5.4.2.5 Überprüfung der Bibliothekskalibration

Um die Empfindlichkeit und Robustheit der Bibliothekskalibration zu überprüfen, wurde ein Test durchgeführt. Im ersten Teil des Testes wurde von jeder Haftvermittler-Sorte willkürlich eine Charge ausgewählt. Es wurde die richtige Sorte vorgegeben, anschließend die Probe IR-spektroskopisch gemessen, dann wurde eine falsche Sorte, die zu der richtigen die Ähnlichste ist, vorgegeben und anschließend die Probe noch mal IR-spektroskopisch gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.122 zusammengestellt.

Die unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten wurden bei richtiger Vorgabe richtig erkannt und bei falscher Vorgabe richtig verneint.

Das Modell ist somit geeignet die 3 unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten einwandfrei

zu identifizieren.

Tabelle 5.122: Überprüfung der Bibliothekskalibration für die Haftvermittler-Sorten mit der Diamant-ATR-Technik

Haftvermittler	Schritt	K	G_E	Identität bestätigt?
KU 2001	(1.) Haftvermittler?	0,9999	0,8300	JA
	(2.) KU 2001?	0,9999	0,9989	JA
	(1.) Haftvermittler?	0,9687	0,8300	JA
	(2.) KU 2007?	0,9338	0,9987	Nein
KU 2007	(1.) Haftvermittler?	0,9998	0,8300	JA
	(2.) KU 2007?	0,9997	0,9987	JA
	(1.) Haftvermittler?	0,9723	0,8300	JA
	(2.) KU 2001?	0,9354	0,9989	Nein
Reomas	(1.) Haftvermittler?	0,9998	0,8300	JA
	(2.) Reomas?	0,9983	0,9932	JA
	(1.) Haftvermittler?	0,9361	0,8300	JA
	(2.) KU 2007?	0,4017	0,9987	Nein

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden PVC-Sorten unterschiedlicher Herkunft und diverse bei der PVC-Verarbeitung verwendete Additive infrarotspektroskopisch untersucht. Zielsetzung war die Entwicklung einer Methode für die Identitätskontrolle von Rohstoffen in einem PVC-verarbeitenden Betrieb. Hierbei war für die einzelnen Stoffklassen eine Optimierung in dreierlei Hinsicht erforderlich: (a) Auswahl des am besten geeigneten Spektralbereichs, (b) Auswahl der am besten geeigneten Präparationstechnik, (c) Auswahl der für die Diskriminierung zwischen einzelnen Sorten am besten geeigneten chemometrischen Methode.

Hierbei wurden verschiedene pulverförmige PVC-Sorten, flüssige Weichmacher-Sorten, dickflüssige Haftvermittler-Sorten und pulverförmige bzw. pastenartige anorganische Additiv-Sorten analysiert.

Die pulverförmigen PVC-Proben wurden im Spektralbereich des Mittleren Infrarots mit Hilfe der Diffuse-Reflexions-Technik und der Diamant-ATR-Technik und im Spektralbereich des Nahen Infrarots mit Hilfe einer Reflexionssonde mit Lichtleiter vermessen. Alle anderen Proben wurden im Mittleren Infrarot mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik und im Nahen Infrarot entweder mit Hilfe einer Reflexionssonde mit Lichtleiter (anorganische Additive) oder mit Hilfe der Transmissions-Technik an Hand einer 1 mm Quarzküvette (flüssige Weichmacher) bzw. mit Hilfe der Transflexions-Technik (dickflüssige Haftvermittler) vermessen.

Zunächst wurden die Unterschiede zwischen den Spektren der einzelnen Sorten unterschiedlicher Stoffklassen herausgearbeitet und dargestellt. Hierbei wurde für jede Stoffklasse eine auf der PCA-Methode (principal component analysis) basierenden Cluster-

analyse (mit Spektrenvorbehandlung und Wellenzahlselektion) durchgeführt.

Tabelle 6.1 zeigt die erhaltenen Q -Werte, welche die Güte der Diskriminierung zwischen den Sorten charakterisieren, wobei Q Werte zwischen Null und Eins annehmen kann.

Tabelle 6.1: Güte der Diskriminierung unterschiedlicher Sorten innerhalb einer Stoffklasse mit Hilfe der Cluster-Analyse (Q_{Clu}) und der Compare-Methode (Q_{Comp})

Stoffklasse	IR-Bereich	Messtechnik	Q_{Clu}	Q_{Comp}
PVC	Nahes Infrarot	Reflexionssonde	0,84	-
	Mittleres Infrarot	Diamant-ATR	0,88	0,59
		Diffuse-Reflexion	0,94	0,98
Weichmacher	Nahes Infrarot	Küvettenkanal	0,94	-
	Mittleres Infrarot	Diamant-ATR	0,95	0,99
Anorganische Additive	Nahes Infrarot	Reflexionssonde	0,94	-
	Mittleres Infrarot	Diamant-ATR	0,94	0,97
Haftvermittler	Nahes Infrarot	Transflexionsmesskopf	0,91	-
	Mittleres Infrarot	Diamant-ATR	0,94	0,99

Nach der vergleichenden Untersuchung zwischen dem Mittleren und dem Nahen Infrarot auf Basis der Clusteranalyse musste dann entschieden werden, in welchem Spektralbereich das Verfahren einer Identitätskontrolle für PVC endgültig erfolgen sollte. Hierbei fiel die Wahl auf das Mittlere Infrarot. Insbesondere im Falle des PVC ist das Mittlere Infrarot spezifischer als das Nahe Infrarot. Am stärksten kommen die entsprechenden spektralen Unterschiede bei der Anwendung der diffusen Reflexion im MIR zur Geltung, da dort die Eindringtiefe besonders hoch ist. Dies spiegelt sich auch an Hand entsprechender Q_{Clu} -Werte in Tabelle 6.1 wider.

Als Ergebnis der MIR-spektrometrischen Untersuchungen konnte für jede einzelne PVC-Sorte ein charakteristischer Wellenzahlbereich festgelegt werden. Auf diese Weise wurde ein Modell aufgestellt, mit dem alle vorliegenden PVC-Sorten eindeutig diskriminiert werden können.

Nachdem auf diese Weise die Entscheidung für das Mittlere Infrarot gefallen war, wurden auch die anderen Stoffklassen (PVC-relevante Hilfsstoffe) im Mittleren Infrarot kalibriert, da die betriebliche Identitätskontrolle mit ein und demselben Gerät durchgeführt werden sollte.

Für die Erstellung des Kalibrationsmodells wurde dann allerdings nicht eine cluster-

analytische Methode verwendet, sondern ein Verfahren (Compare-Methode), mit dem mit Hilfe der Korrelationskoeffizienten die Ähnlichkeit zwischen Spektren berechnet wird. Dies hatte zum Teil praktische Gründe, weil die entsprechende Software für das verwendete IR-Spektrometer verfügbar war. Darüber hinaus besitzt jedoch das Compare-Verfahren den Vorteil, dass der berechnete Korrelationskoeffizient invariant gegenüber Intensitätsunterschieden und Basislinienverschiebungen ist, die Kalibrationsmodelle übersichtlich und einfach verständlich sind, und sich Aktualisierungen bzw. Erweiterungen einfach und ohne großen Rechenaufwand durchführen lassen.

Dabei werden die Spektren von Kalibrationsproben mit den Referenzspektren einer im Rahmen der Arbeit erstellten Spektrenbibliothek verglichen, und so für jede Stoffklasse Grenzwerte für die Identifizierung aufgestellt. Werden bei einer späteren Analyse die so ermittelten Grenzwerte für den Korrelationskoeffizienten unterschritten, so wird die Identität von Analysenprobe und Referenz verneint.

An die Kalibration schloss sich eine Validierung mit Hilfe von noch nicht in die Kalibrationen einbezogenen Proben an. Diese Validierungsphase bestätigte, dass die Identitätskontrolle im Mittleren Infrarot nicht nur für das PVC selbst, sondern auch für alle PVC-relevanten Hilfsstoffe gut funktionierte.

Um die aufgestellten Identitätskontrollmodelle der unterschiedlichen Stoffklassen untereinander vergleichen zu können, wurde für das Compare-Verfahren der P-Wert eingeführt, der die Güte der Diskriminierung zwischen dem ähnlichsten Sortenpaar innerhalb einer Stoffklasse charakterisiert.

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Q_{Clu} -Wert herzustellen wird wie folgt vorgefahren: Für eine bestimmte Stoffklasse wird der von allen Sorten kleinste P -Wert P_{min} ausgewählt und dieser in einen entsprechenden Q_{Comp} -Wert nach der Formel 6.1 umgerechnet, wobei Q_{Comp} maximal den Wert Eins annehmen soll.

$$Q_{Comp} = 100 \cdot P_{min} - 99 \quad (6.1)$$

Hierbei werden Q_{Comp} -Werte zwischen 0,5 (entsprechend $P_{min} = 0,995$) und 1 als akzeptabel betrachtet.

Tabelle 6.1 zeigt die entsprechenden Q_{Comp} -Werte für die unterschiedlichen Stoffklassen. Hieraus ist ersichtlich, dass die Q_{Comp} -Werte die gleiche Tendenz widerspiegeln, wie die Q_{Clu} -Werte auch, wobei im Falle des PVC der Unterschied zwischen der Diffuse-

Reflexions- und der Diamant-ATR-Technik noch viel deutlicher als bei der Clusteranalyse ausfällt.

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass sich die spektrometrische Identitätskontrolle im Mittleren Infrarot auf die bei der PVC-Verarbeitung auftretenden Produkte durchgängig und erfolgreich anwenden lässt. Dabei wurde das im Hinblick auf die Probenpräparation relativ einfache Verfahren der Diamant-ATR-Technik verwendet. Darüber hinaus kam in dieser Arbeit für die Identitätskontrolle von PVC-Pulvern erstmals das Verfahren der diffusen Reflexion zur Anwendung. Da PVC selbst ein relativ schwacher IR-Absorber ist und andererseits bei der diffusen Reflexion die Eindringtiefe der Strahlung in die Probe hoch ist, ist dieses Verfahren besonders empfindlich auf bei der Produktion eingesetzte Minoritätskomponenten, wie z.B. Emulgatoren. Auf diese Weise ist eine herstellungsspezifische Diskriminierung unterschiedlicher PVC-Sorten möglich.

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode kam durch direkte Drittmittelförderung von einem PVC-verarbeitenden Betrieb zustande. Dort wird dieses Verfahren inzwischen routinemäßig für die Identitätskontrolle entsprechender Rohstoffe verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] D.A. Skoog, J.J. Leary: Instrumentelle Analytik; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York; 1. Auflage; 1996;
- [2] Wolfgang Gottwald, Gerhard Wachter: IR-Spektroskopie für Anwender; Wiley-VCH Verlag Weinheim; 1. Auflage; 1997;
- [3] Georg Schwedt: Taschenatlas der Analytik; Georg Thime Verlag Stuttgart New York; 2. Auflage; 1996;
- [4] Helmut Günzler, H. Michael Heise: IR-Spektroskopie, Eine Einführung; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim; 3. Auflage; 1996;
- [5] Spectrum-One Ver. 3.02 (04.2002); Perkin-Elmer Instruments LLC; Software zur Aufnahme und Bearbeitung von FT-IR-Spektren;
- [6] Jürgen Böcker: Spektroskopie - instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie; Vogel Verlag, Würzburg; 1. Auflage; 1997;
- [7] Matthias Otto: Analytische Chemie; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim; 2. Auflage; 2000;
- [8] Karl Cammann: Instrumentelle Analytische Chemie - Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung; Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg Berlin; 1. Auflage; 2001;
- [9] NIRVIS-Grundkurs: Zur praktischen Anwendung des FT-NIR-Systems NIRVIS mit der NIRCAL Software; Kursunterlagen; BÜCHI Labortechnik AG; CH-9230 Flawil/Switzerland; Servicebüro Essen, 2001;
- [10] Internetlexikon: Snelliussches Brechungsgesetz - Definition und Bedeutung; *http : //www.ilexikon.com/Snelliussches_Brechungsgesetz.html*; 2005;

- [11] Internet-Hompage von Metrika KFT: *http : //www.metrika.hu*; Ungarn, Budapest 2005;
- [12] Manual for Nircal Version 3.0: Installation, Operation and Tutorial; Bühler AG; ANATEC, CH-9240 Uzwil, Schweiz; 1998;
- [13] Internet-Hompage von dem Büro für Automatisierung, Am Wasserwerk 38, Wessel: *http : //www.quirade/*; 2005;
- [14] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K. U. Jagemann: Chemometrik - Grundlagen und Anwendungen; Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York; 1. Auflage, 2001;
- [15] Perkin-Elmer Instruments: Spectrum Software Benutzerhandbuch; 2000;
- [16] Perkin-Elmer Instruments: Spectrum für Windows Softwarepaket;
- [17] Manfred Hesse, Herbert Meier, Bern Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; Georg Thieme Verlag Stuttgart New-York; 5. überarbeitete Auflage; 1995;
- [18] Karl Molt: Grundlagen und Anwendungen der modernen NIR-Spektroskopie; GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium; 36, 107-113 und 353-362; 1992;
- [19] H. W. Siesler, C. Paul: NIR-Spektroskopie; Nachr. Chem. tech. Lab. 37; 172 - 182; 1989;
- [20] M. Otto: Chemometrie - Statistik und Computereinsatz in der Analytik; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim; 1997;
- [21] R. Gnanadesikan: Methods for Statistical Data Analysis of Multivariate Observations; J. Wiley & Sons Ltd.; 1977;
- [22] G. Binder, H. Birkner, K.-E. Heller, G. Menzel, H.-H. Meyer, W. Praetorius, H. Rengshausen, H. Schiffrers [Hrsg.], W. Stoll, B. Terwiesch: Grundlagen der Aufbereitung von Polyvinylchlorid; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf; 1978;
- [23] Hans-Georg Elias: Makromoleküle - Industrielle Polymere und Synthesen - Band 3; Wiley-VCH Verlag, Weinheim; 6. vollst. überarbeitete Auflage; 2001;
- [24] Walter Tötsch, Hans Gaensslen: Polyvinylchlorid - Zum Umweltrelevanz eines Standardkunststoffes; Verlag TÜV Rheinland, Köln; 1. Auflage; 1991;

- [25] Chemie Lexikon RÖMPP, Version 1.0; Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York; 1995;
- [26] Axel Stieneker: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von PVC; im Buch: PVC - Rezeptierung, Aufbereitung, Verarbeitung und Recycling; Herausgeber: W. Schuler, Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik; ; VDI Verlag GmbH, Düsseldorf; 2002;
- [27] Helmuth Kainer: Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate - Chemie und chemische Technologie; Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York; 1965;
- [28] K. R. Meyer, G. Goldbach, K. Meyer, Ch. Gerth: Grundlegende Eigenschaften von PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/1: Polyvinylchlorid; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;
- [29] E. Bartholomè, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, E. Weise [Hrsg.]: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19; Karsten Flatau: Polyvinylchlorid; Verlag Chemie GmbH, Weinheim; 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage; 1980;
- [30] H. Amrehn, G. Beckmann, K. Flatau, K. Heidel, W. Heinz, B. Hentschel, G. Hinz, L. Kerker, A. Lücking, H.-J. Smigerski, W. Streubel, B. Terwisch: Herstellung von PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/1: Polyvinylchlorid; Hans K. Felger [Band-Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;
- [31] L. Meier: Weichmacher für PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/1: Polyvinylchlorid; Hans K. Felger [Band-Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;
- [32] L. Meier: Weichmacher; im Taschenbuch der Kunststoff-Additive - Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe; R. Gächter, H. Müller [Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 3. Ausgabe; 1990;
- [33] Johann Thomssen: Additive und Zuschlagstoffe für PVC; im Buch: PVC - Rezeptierung, Aufbereitung, Verarbeitung und Recycling; Herausgeber: W. Schuler, Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik; ; VDI Verlag GmbH, Düsseldorf; 2002;

- [34] H. P. Schlumpf: Füllstoffe und Verstärkungsmittel; im Taschenbuch der Kunststoff-Additive - Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe; R. Gächter, H. Müller [Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 3. Ausgabe; 1990;
- [35] Jürgen H. Troitzsch: Flammenschutzmittel; im Taschenbuch der Kunststoff-Additive - Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe; R. Gächter, H. Müller [Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 3. Ausgabe; 1990;
- [36] W. Damm, E. Hermann: Farbmittel; im Taschenbuch der Kunststoff-Additive - Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe; R. Gächter, H. Müller [Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 3. Ausgabe; 1990;
- [37] Frans Zonnevjlle: Chemische Grundlagen der Lacke und Beschichtungen; im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen; H. Kittel [Hrsg.]; Band 1: Geschichte, Grundlagen, Naturstoffe, anorganische Bindemittel; K.-D. Ledwoch [Bandherausgeber]; S. Hirzel Verlag, Stuttgart - Leipzig; 2. erweiterte und neubearbeitete Auflage; 1998;
- [38] R. Brathun, W. Bursian, H. Eigenauer, H.-U. Finkmann, D. Hepp, H.-D. Herrmann, F.-J. Holthausen, M. Kreuzer, E. Pilz, K.-J. Ploner, A. Polte, H.-U. Schreiter, J. Warmuth, P. Zingsheim: Verarbeitung von PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/2: Polyvinylchlorid; Hans K. Felger [Band-Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;
- [39] L. Havernith, W. Krauß: Polyurethane; im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen; H. Kittel [Hrsg.]; Band 2: Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Systeme; W. Krauß [Bandherausgeber]; S. Hirzel Verlag, Stuttgart - Leipzig; 2. erweiterte und neubearbeitete Auflage; 1998;
- [40] E. E. Lang: Füllstoffe für PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/1: Polyvinylchlorid; Hans K. Felger [Band-Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;
- [41] J. Troitzsch: Brandverhalten und Brandschutzausrüstung von PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/1: Polyvinylchlorid; Hans K. Felger [Band-Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;

- [42] H. Neumann: Pigmente und Farbstoffe für PVC; im Kunststoff-Handbuch; Gerhard W. Becker, Dietrich Braun [Hrsg.]; Band 2/1: Polyvinylchlorid; Hans K. Felger [Band-Hrsg.]; Carl Hanser Verlag, München Wien; 2. völlig neu bearbeitete Auflage; 1986;
- [43] Nekane Guarrotxena, Jose-Luis Millan; Irreversibility of stretching-induced local conformational changes as verified through an FTIR dichroism study for PVC. Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros, ICTP (CSIC), Madrid, Spain. *Polymer International* (1999), 48(11), 1108-1112;
- [44] Xi Xu, Shaoyun Guo; A study on morphological structure of low-molecular-weight PVC prepared by vibromilling degradation. Polymer Research Institute, Chengdu University Science and Technology, Chengdu, Peop. Rep. China. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (1995), 34(4), 621-32;
- [45] G. A. Voyiatzis, K. S. Andrikopoulos, G. N. Papatheodorou, E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, J. A. Kapoutsis, S. H. Anastasiadis, G. Fytas; Polarized Resonance Raman and FTIR Reflectance Spectroscopic Investigation of the Molecular Orientation in Industrial Poly(vinyl chloride) Specimens. Foundation for Research and Technology-Hellas Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes and Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Greece. *Macromolecules* (2000), 33(15), 5613-5623;
- [46] Yu. V. Glazkovskii, A. N. Zav'yalov, N. M. Bakardzhiev, I. I. Novak; Infrared spectroscopic study of the structural modification of amorphized poly(vinyl chloride); Vses. Nauchno-Issled. Inst. Sin. Volokon, Kalinin, USSR. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A* (1970), 12(12), 2697-702;
- [47] Josef Majer; Infrared absorption spectroscopy of poly(vinyl chloride) in the carbon-chlorine valence region. *Vyzkumny Ustav Makromol. Chem., Brno, Czech. Chemicky Prumysl* (1967), 17(3), 141-3;
- [48] Shuhua Zhou, Yili Liu, Zhicheng Zhou, Lianghong Tan, Jin Wang; Quick qualitative and quantitative analysis of PVC material and PVC product. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou, Peop. Rep. China. *Gongcheng Suliao Yingyong* (2004), 32(12), 44-47;
- [49] Dana Garcia, Farrel Borden, Eric Bouveresse; Identification, quantitation, and qualification of PVC multifunctional systems with near-infrared spectroscopy and chemometrics. Atofina Chemicals Inc., King of Prussia, PA, USA. *Journal of Vinyl & Additive Technology* (2001), 7(4), 214-221;

- [50] A. Marcilla, M. Beltran, J. C. Garcia, D. Mang: Fusion behavior of plastisols of PVC studied by ATR-FTIR. Dep. Ingenieria Quimica, Univ. Alicante, Alicante, Spain. *Journal of Vinyl & Additive Technology* (1995), 1(1), 10-14;
- [51] Dana Garcia: Applications of infrared spectroscopy to customer problems in the vinyl industry. Elf Atochem NA, King of Prussia, PA, USA. *Journal of Vinyl & Additive Technology* (1997), 3(2), 126-129;
- [52] Kazumitsu Saeki, Kimito Funatsu, Kazutoshi Tanabe: Discrimination of poly(vinyl chloride) samples with different plasticizers and prediction of plasticizer contents in poly(vinyl chloride) using near-infrared spectroscopy and neural-network analysis. Toyama Industrial Technology Center, Toyama, Japan. *Analytical Sciences* (2003), 19(2), 309-312;
- [53] D. Nauck, F. Klawonn, R. Kruse: *Neuronale Netze und Fuzzy-Systeme*; Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH; Braunschweig/Wiesbaden; 1996;
- [54] E. Schönenburg, N. Hansen, A. Gawelczyk: *Neuronale Netze - Einführung*; Haar bei München: Markt & TechnikVerlag Aktiengesellschaft; 1990;
- [55] Manfred H. Pahl, Michael Grosse-Aschhoff: Near-IR spectroscopy for analysis of mixed materials. Analysis of mixtures for PVC window profiles. Universität-GH Paderborn, Paderborn, Germany. *Kunststoffe* (1997), 87(7), 872-874;
- [56] Thais F. Parreira, Marcia M. C. Ferreira, Henrique J. S. Sales, Wanderson B. De Almeida: Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil. *Applied Spectroscopy* (2002), 56(12), 1607-1614;
- [57] D. Fischer, K.-J. Eichhorn: Process analysis of polymers by NIR spectroscopy. Inst. Polymer Res. Dresden, Dresden, Germany. *Analisis* (1998), 26(4), M58-M61;
- [58] M. W. Mackenzie, J. Sellors: A comparison of infrared transmission, diffuse reflectance and photoacoustic spectroscopies as techniques for studying the stabilization of poly(vinyl chloride) by dibutyltin bis(butyl maleate) during thermal processing. Imp. Chem. Ind. PLC, Middlesbrough/Cleveland, UK. *Polymer Degradation and Stability* (1988), 22(4), 303-12;
- [59] Wenxuan He, Robert Shanks, Gandara Amarasinghe: Analysis of additives in polymers by thin-layer chromatography coupled with Fourier transform-infrared

- microscopy. Fujian Institute of Testing Technology, Fuzhou, Fujian, Peop. Rep. China. Vibrational Spectroscopy (2002), 30(2), 147-156;
- [60] Internet-Hompage <http://www.biologie.de/biowiki/PVC>; Polyvinylchlorid; 2005;
- [61] Internet-Hompage <http://www.plasticseurope.org>; Plastics Europe´s Annual Report 2004; 2005;
- [62] Internet-Hompage <http://www.pvch.ch/>; Wissenswertes über PVC; 2005;
- [63] Internet-Hompage <http://www.aerzteblatt.de/v4/news>; Artikel: EU-Parlament verbietet Weichmacher in Kinderspielsachen; 2005;
- [64] Internet-Hompage <http://www.pvch.ch/>; Weichmacher + Additive; Themenbeileger - Starke Seiten - Juni 2003;
- [65] Karl Molt: Anwendungen der optischen Spektroskopie; Seminar bei der Firma Sachtleben in Duisburg; Seminarunterlagen; 2005;
- [66] Peter Dalgaard, Introductory Statistics with R, Springer New York, 2002, ISBN 0-387-95475-9.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schwingungsmöglichkeiten einer CH_2 -Gruppe [8].	11
2.2	Diagramme der potentiellen Energie beim harmonischen Oszillator (a) und beim anharmonischen Oszillator (b) [2]	12
2.3	Koordinatensystem-Transformation.	17
2.4	Grundgerüst des Polyvinylchlorids (PVC)	21
2.5	Isotaktizität der PVC-Moleküle. Dargestellt in Fischer-Projektion	22
2.6	Infrarotspektren von Polyvinylchlorid im Bereich der C-Cl Streckschwingun- gen [27]	23
2.7	MIR-Spektrum eines Polyvinylchlorids aufgenommen mit der Diamant-ATR- Technik	24
2.8	NIR-Spektrum eines Polyvinylchlorids aufgenommen mit der Technik der diffusen Reflexion	24
2.9	Schematische Darstellung der inneren Struktur von Suspensions-PVC [29] .	26
2.10	Schematische Darstellung der Synthese von Vinylchlorid (VC) [26]	27
2.11	Mechanismus der Vinylchlorid-Polymerisation und Morphologie [30]	28
2.12	Verfahrensfließschema der Suspensionspolymerisation [26]	29
2.13	Trocknung von Suspensions-PVC [26]	30

2.14	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Suspensions-PVC. Links: Körner von außen; Rechts: Inneres der Körner [26]	31
2.15	Verfahrensfließschema der Emulsionspolymerisation [26]	33
2.16	Trocknung von Emulsions-PVC [26]	34
2.17	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Emulsions-PVC [26] . . .	35
2.18	Verfahrensfließschema der Massepolymerisation [26]	36
2.19	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Masse-PVC. Links: Körner von außen; Rechts: innere der Körner [26]	38
2.20	Chemische Konstitution der Phthalat-Weichmacher. R bedeutet Alkyl- bzw. Arylgruppe (gleichartig oder gemischt)	41
2.21	Chemische Konstitution der Phosphat-Weichmacher. R bedeutet Alkyl- bzw. Arylgruppe (gleichartig oder gemischt)	44
2.22	Polyurethan	53
2.23	2,4-Toluylen-di-isocyanat (TDI)	53
2.24	4,4'-Diphenylmethan-di-isocyanat (MDI)	53
2.25	Polyisocyanat aus drei TDI-Molekülen	54
4.1	Schematischer Aufbau eines Spektrometers [4]	63
4.2	Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers [4]	65
4.3	Schematische Darstellung der inneren Totalreflexion [65]	66
4.4	Schematische Darstellung der abgeschwächten Totalreflexion [4]	67
4.5	Schematische Darstellung einer Diamant-ATR-Einheit [65]	68
4.6	Schematischer Aufbau von Spectrum-One FT-IR Spektrometer mit Diamant-ATR-Einheit [5]	68

4.7	Schematische Darstellung der unterschiedlichen äußeren Reflexionsarten [65]	69
4.8	Schematischer Aufbau des Spectrum-One FT-IR Spektrometers mit Diffuse- Reflexions-Einheit [5]	70
4.9	Prinzipschema des Quarzkristallkeils im NIRVIS-Polarisations-Interferometer [9]	71
4.10	FT-NIR-Universal Spektrometer, System NIRVIS [9]	72
4.11	Gitter-Monochromator nach Czerny-Turner [1]	73
4.12	Schematischer Aufbau eines Gitters von Echellette-Typ [1]	73
4.13	Arbeitsoberfläche einer Diamant-ATR-Einheit	75
4.14	Diamant-ATR-Einheit mit Probe	76
4.15	hinten: Probenhalter mit Probencup; vorn: Einfüllhilfe mit Probencup	77
4.16	(a) NIRVIS Spektrometer mit Reflexionsmesskopf und Lichtleiter; (b) Refle- xionsmesskopf; (c) Transflexionsmesskopf	78
4.17	METRINIR Spektrometer mit Probenhalter [11]	81
4.18	Arbeitsoberfläche des NIRCAL-Programms für die Spektrenaufnahme für qualitative Analysen [12]	83
4.19	Ergebnisse der NIR-Kalibration unterschiedlicher PVC-Sorten (a) X-PRESS- Funktion Darstellung. (b) Darstellung der ersten 10 Faktoren. Die rauschähn- lichen Faktoren sind nicht mehr relevant	84
4.20	Darstellung der Loadings der Spektren gegen die Faktoren. Bei einer opti- malen Anzahl von sekundären Faktoren sind die Kurven der unterschiedlichen PVC-Sorten noch deutlich unterscheidbar	84
4.21	Distanzen- und Radienberechnung der Unterscheidung von Stoff A und Stoff B	85
4.22	Cluster mit Toleranzkugeln nach der Radienformeln I [9]	86
4.23	Arbeitsoberfläche für die Clusteranalyse des NIRCAL-Programms [12]	87

4.24	Auswahlmenü des Konfigurationsprogramms QUTIL	88
4.25	Quira Startformular für Aufnahme eines Spektrums	89
4.26	Quira Formular für die Berechnung des Mittelwert-Spektrums und für die Ausführung der Compare-Funktion	90
4.27	Quira-Formular für das Konfigurieren der Analysen-Methode	90
4.28	Quira-Formular für die Auswahl des Arbeitspunktes	91
4.29	Quira-Formular für die Eingabe der Probandaten	92
4.30	(a) Übereinandergelegtes Referenzspektrum und Probenspektrum im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1} mit Ergebnisfenster; (b) Kurzausgabe des Analysenergebnisses	93
4.31	(a) Übereinandergelegtes Referenzspektrum und Probenspektrum im Wellenzahlbereich von 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1} mit Ergebnisfenster; (b) Kurzausgabe des Analysenergebnisses	94
4.32	Spektrendarstellung im Standard-Koordinatensystem (oben) und im Polar-Koordinatensystem (unten) [11]	95
4.33	Qualitätspunkt-Berechnungsmethoden [11]	96
4.34	Clusterunterscheidbarkeit [11]	96
4.35	PQS-Arbeitsoberfläche mit automatischem Bereichsoptimierungsdialogfeld .	97
5.1	NIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten aufgenommen mit dem NIRVIS-Spektrometer der Firma BÜCHI unter Verwendung einer Reflexionssonde	100
5.2	NIR-Spektren der Abbildung 5.1 nach MSC-Korrektur	101
5.3	Cluster Analyse der NIR-Spektren unterschiedlicher PVC-Sorten ($Q_{clu} = 0,84$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	102

5.4	NIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten aufgenommen mit dem METRINIR-Spektrometer in diffuser Reflexion	103
5.5	NIR-Spektren der Abbildung 5.4 nach MSC-Korrektur	103
5.6	NIR-Spektren der Abbildung 5.4 nach MSC-Korrektur, dargestellt im Polarkoordinatensystem	104
5.7	Ergebnis der Clusteranalyse der unterschiedlichen PVC-Sorten, durchgeführt mit der PQS-Methode	105
5.8	Mit der Diamant-ATR-Technik aufgenommene MIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten	106
5.9	MIR-Spektren der Abbildung 5.8 nach Vorbehandlung	107
5.10	Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.9 im Spektralbereich 715 - 865 cm^{-1}	107
5.11	Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.9 im Spektralbereich 1485 - 1715 cm^{-1}	108
5.12	Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.9 im Spektralbereich 995 - 1065 cm^{-1}	108
5.13	Ergebnisse der Clusteranalyse der MIR-Diamant-ATR-Spektren unterschiedlicher PVC-Sorten ($Q_{clu} = 0,88$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	109
5.14	Mit der Diffuse-Reflexions-Technik aufgenommene MIR-Originalspektren der unterschiedlichen PVC-Sorten	110
5.15	Spektren der Abbildung 5.14 nach Vorbehandlung	111
5.16	Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.15 im Spektralbereich 705 - 855 cm^{-1}	112
5.17	Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.15 im Spektralbereich 965 - 1100 cm^{-1}	112

5.18	Ausschnitt der MIR-Spektren von Abbildung 5.15 im Spektralbereich 1460 - 1800 cm^{-1}	113
5.19	Ergebnis der Clusteranalyse der MIR-Diffuse-Reflexions-Spektren unterschiedlicher PVC-Sorten ($Q_{Clu} = 0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	115
5.20	Mittelwertspektrum von Solvic 374 MB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 15 Chargen (45 Einzelspektren)	117
5.21	Mittelwertspektrum von Solvic 266 SF aus jeweils 3 Einzelmessungen von 6 Chargen (18 Einzelspektren)	117
5.22	Mittelwertspektrum von Vestolit B 7021 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 13 Chargen (39 Einzelspektren)	118
5.23	Mittelwertspektrum von Vestolit E 7031 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 10 Chargen (30 Einzelspektren)	118
5.24	Mittelwertspektrum von Vestolit P 1330 K aus jeweils 3 Einzelmessungen von 19 Chargen (57 Einzelspektren)	119
5.25	Mittelwertspektrum von Vinnol E 70 CQ aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)	119
5.26	Mittelwertspektrum von Vinnol P 70 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)	120
5.27	Graphische Darstellung der Grenzwerte	125
5.28	Graphische Erklärung des Power-Wertes	127
5.29	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ im Wellenzahlbereich 1800 - 1450 cm^{-1}	129
5.30	Übereinandergelegte Mittelwertspektren von Vinnol E 70 CQ (blau) und Solvic 374 MB (rot) im Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}	130

5.31	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ im Wellenzahlbereich 1800 - 800 cm^{-1}	131
5.32	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol P 70	133
5.33	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K	135
5.34	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit E 7031	137
5.35	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit B 7021	139
5.36	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 266 SF	141
5.37	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 374 MB	143
5.38	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Solvic 374 MB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 15 Chargen (45 Einzelspektren)	147
5.39	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Solvic 266 SF aus jeweils 3 Einzelmessungen von 6 Chargen (18 Einzelspektren)	147
5.40	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vestolit B 7021 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 13 Chargen (39 Einzelspektren)	148
5.41	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vestolit E 7031 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 10 Chargen (30 Einzelspektren)	148
5.42	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vestolit P 1330 K aus jeweils 3 Einzelmessungen von 19 Chargen (57 Einzelspektren)	149
5.43	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vinnol E 70 CQ aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)	149

5.44	Diamant-ATR-Mittelwertspektrum von Vinnol P 70 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)	151
5.45	Diamant-ATR-Spektrum (blau) und Diffuse-Reflexions-Spektrum (rot) von Vinnol E 70 CQ	152
5.46	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol P 70 an Hand der Diamant-ATR-Spektren	154
5.47	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ mit Diamant-ATR-Technik	156
5.48	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K	158
5.49	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit E 7031 mit Diamant-ATR-Technik	160
5.50	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Vestolit B 7021 mit Diamant-ATR-Technik	162
5.51	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 266 SF mit Diamant-ATR-Technik	164
5.52	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Solvic 374 MB mit Diamant-ATR-Technik	166
5.53	NIR-Originalspektren der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten	172
5.54	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.53 im Spektralbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 4800 cm^{-1}	172
5.55	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.53 im Spektralbereich zwischen 5500 cm^{-1} und 6250 cm^{-1}	173
5.56	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.53 im Spektralbereich zwischen 7750 cm^{-1} und 9150 cm^{-1}	174

5.57	Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der NIR-Spektren der Weichmacher ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	174
5.58	MIR-Originalspektren der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten	175
5.59	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.58 im Spektralbereich zwischen 630 cm^{-1} und 850 cm^{-1}	176
5.60	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.58 im Spektralbereich zwischen 1350 cm^{-1} und 1475 cm^{-1}	176
5.61	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.58 im Spektralbereich zwischen 2760 cm^{-1} und 3120 cm^{-1}	177
5.62	Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der MIR-Spektren der Weichmacher ($Q_{clu}=0,95$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	178
5.63	Ausschnitt von der Abbildung 5.62	178
5.64	Mittelwertspektrum von Palatinol AH aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)	180
5.65	Mittelwertspektrum von Palatinol N aus jeweils 3 Einzelmessungen von 21 Chargen (63 Einzelspektren)	180
5.66	Mittelwertspektrum von Witamol 110 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 19 Chargen (57 Einzelspektren)	181
5.67	Mittelwertspektrum von Ultramoll PP aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)	181
5.68	Mittelwertspektrum von Disflammol DPK aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)	182
5.69	Mittelwertspektrum von Disflammol DPO aus jeweils 3 Einzelmessungen von 1 Charge (3 Einzelspektren)	182

5.70	Mittelwertspektrum von Reofos 50 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)	183
5.71	Mittelwertspektrum von Drapex 39 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 11 Chargen (33 Einzelspektren)	183
5.72	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Palatinol AH	188
5.73	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Palatinol N	190
5.74	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Witamol 110	192
5.75	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Ultramoll PP	194
5.76	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Disflammol DPK	196
5.77	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Disflammol DPO	198
5.78	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Reofos 50	200
5.79	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Drapex 39	202
5.80	NIR-Originalspektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten .	208
5.81	Vorbehandelten NIR-Spektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten	208
5.82	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.81 im Spektralbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 7600 cm^{-1}	209

5.83	Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der NIR-Spektren der anorganischen Additive ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	209
5.84	MIR-Originalspektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten	211
5.85	Vorbehandelte MIR-Spektren der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten	211
5.86	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.85 im Spektralbereich zwischen 540 cm^{-1} und 2000 cm^{-1}	212
5.87	Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der MIR-Spektren der anorganischen Additive ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	213
5.88	Mittelwertspektrum von Antimon Bluestar aus jeweils 3 Einzelmessungen von 5 Chargen (15 Einzelspektren)	214
5.89	Mittelwertspektrum von Antimon EMB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 6 Chargen (18 Einzelspektren)	214
5.90	Mittelwertspektrum von Firebrake ZB aus jeweils 3 Einzelmessungen von 3 Chargen (9 Einzelspektren)	215
5.91	Mittelwertspektrum von Juralin MJ 3 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 2 Chargen (6 Einzelspektren)	215
5.92	Mittelwertspektrum von Martinal OL 104/LE aus jeweils 3 Einzelmessungen von 11 Chargen (33 Einzelspektren)	216
5.93	Mittelwertspektrum von Tiona aus jeweils 3 Einzelmessungen von 5 Chargen (15 Einzelspektren)	216
5.94	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Antimon Bluestar	219
5.95	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Antimon EMB	221

5.96	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Firebrake ZB	223
5.97	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Juralin MJ 3	225
5.98	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Martinal OL 104/LE	227
5.99	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Tiona	229
5.100	NIR-Originalspektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten	233
5.101	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.100 im Spektralbereich zwischen 5000 cm^{-1} und 7000 cm^{-1}	233
5.102	NIR-Spektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten nach Vorbehandlung	234
5.103	Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der NIR-Spektren der Haftvermittler ($Q_{clu}=0,91$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	235
5.104	MIR-Originalspektren der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten	236
5.105	Ausschnitt der Spektren von Abbildung 5.104 im Spektralbereich zwischen 630 cm^{-1} und 2440 cm^{-1}	236
5.106	Ergebnis der Clusteranalyse auf Basis der MIR-Spektren der Haftvermittler ($Q_{clu}=0,94$). Die Kalibrationsspektren sind als + mit zugehörigen Toleranzkreisen und die Validationsspektren als kleine Rechtecke eingezeichnet	237
5.107	Mittelwertspektrum von KU 2001 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 8 Chargen (24 Einzelspektren)	239
5.108	Mittelwertspektrum von KU 2007 aus jeweils 3 Einzelmessungen von 16 Chargen (48 Einzelspektren)	239
5.109	Mittelwertspektrum von Reomas aus jeweils 4 Einzelmessungen von 1 Charge (4 Einzelspektren)	240

5.110	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von KU 2001 im Wellenzahlbereich von 4000 bis 540 cm^{-1}	243
5.111	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von KU 2007 im Wellenzahlbereich von 4000 bis 540 cm^{-1}	245
5.112	Graphische Darstellung der Grenzwerten G_Z (rot), $G_o^{e \rightarrow f}$ (blau) und $G_o^{f \rightarrow e}$ (grün) für die Identifizierung von Reomas im Wellenzahlbereich von 4000 bis 540 cm^{-1}	247

Tabellenverzeichnis

5.1	Zur Verfügung stehende PVC-Sorten	98
5.2	Gegenüberstellung der mit der Diamant-ATR-Technik und der Diffuse-Reflexions-Technik gefundenen charakteristischen Absorptionsbanden. Die Banden des PVC-Grundmaterials sind nicht aufgeführt	114
5.3	t-Verteilungswerte der unterschiedlichen PVC-Sorten	121
5.4	Maximale, minimale und mittlere Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen einzelner PVC-Sorten bezüglich aller Mittelwertspektren (Bibliotheksspektren) über den Wellenzahlbereich von 4000 - 540 cm^{-1} , ermittelt mit Hilfe der diffusen Reflexion	122
5.5	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	128
5.6	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Vinnol E 70 CQ mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	128
5.7	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}	130
5.8	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vinnol E 70 CQ mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}	131

5.9	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ	132
5.10	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol P 70 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	132
5.11	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vinnol P 70 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	133
5.12	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol P 70	134
5.13	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit P 1330 K mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	134
5.14	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit P 1330 K mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	135
5.15	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K	136
5.16	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit E 7031 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	136
5.17	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit E 7031 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	137
5.18	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit E 7031	138
5.19	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit B 7021 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	138

5.20	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit B 7021 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	139
5.21	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit B 7021	139
5.22	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 266 SF mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	140
5.23	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 266 SF mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1}	140
5.24	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 266 SF	141
5.25	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 374 MB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}	142
5.26	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 374 MB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1800 cm^{-1} bis 800 cm^{-1}	142
5.27	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 374 MB	143
5.28	Parameter für die Bibliothekskalibration	144
5.29	Überprüfung der Bibliothekskalibration für alle 7 PVC-Sorten	145
5.30	Überprüfung der Bibliothekskalibration für 5 noch nicht vermessene PVC-Proben	145
5.31	Maximale, minimale und mittlere Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen einzelner PVC-Sorten bezüglich aller Mittelwertspektren (Bibliotheksspektren) über den Wellenzahlbereich von $4000 - 540\text{ cm}^{-1}$, ermittelt mit Hilfe der Diamant-ATR-Technik	150

5.32	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol P 70 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	153
5.33	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vinnol P 70 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	153
5.34	Grenzwertkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol P 70 mit Diamant-ATR-Technik	154
5.35	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vinnol E 70 CQ mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	155
5.36	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vinnol E 70 CQ mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 2900 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	155
5.37	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vinnol E 70 CQ mit Diamant-ATR-Technik	156
5.38	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit P 1330 K mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 825 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	157
5.39	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit P 1330 K mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 825 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	157
5.40	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit P 1330 K mit Diamant-ATR-Technik	158
5.41	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit E 7031 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1600 cm^{-1} bis 1530 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	159
5.42	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit E 7031 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1600 cm^{-1} bis 1530 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	159

5.43	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit E 7031 mit Diamant-ATR-Technik	160
5.44	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Vestolit B 7021 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1070 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	161
5.45	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Vestolit B 7021 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 1070 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	161
5.46	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Vestolit B 7021 mit Diamant-ATR-Technik	162
5.47	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 266 SF mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	163
5.48	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 266 SF mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 3000 cm^{-1} bis 580 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	163
5.49	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 266 SF mit Diamant-ATR-Technik	164
5.50	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Solvic 374 MB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 1420 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	165
5.51	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Solvic 374 MB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen PVC-Sorten über den Wellenzahlbereich 2950 cm^{-1} bis 1420 cm^{-1} (Diamant-ATR-Technik)	165
5.52	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Solvic 374 MB mit Diamant-ATR-Technik	166
5.53	Parameter für die Bibliothekskalibration an Hand der Diamant-ATR-Technik	167
5.54	Überprüfung der Bibliothekskalibration für alle 7 PVC-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik	168

5.55	Überprüfung der Bibliothekskalibration für 5 unbekannte PVC-Proben und für 2 pulverförmige anorganischen Additive an Hand der Diffuse-Reflexions-Technik	169
5.56	Zur Verfügung stehende Weichmacher-Sorten	170
5.57	t-Verteilungswerte der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten	179
5.58	Maximale, minimale, mittlere Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen der unterschiedlichen Phthalat-Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 - 540 cm^{-1}	184
5.59	Maximale, minimale, mittelwert Korrelationskoeffizienten und unteren Vertrauensgrenze der Phosphat-Weichmacher über den Wellenzahlbereich von 4000 - 540 cm^{-1}	186
5.60	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Palatinol AH mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	187
5.61	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Palatinol AH mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	187
5.62	Grenzkorrelationskoeffizienten und <i>P</i> -Wert für die Identifizierung von Palatinol AH mit Diamant-ATR-Technik	188
5.63	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Palatinol N mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	189
5.64	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Palatinol N mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	189
5.65	Grenzkorrelationskoeffizienten und <i>P</i> -Wert für die Identifizierung von Palatinol N mit Diamant-ATR-Technik	190

5.66	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Witamol 110 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	191
5.67	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Witamol 110 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	191
5.68	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Witamol 110 mit Diamant-ATR-Technik	192
5.69	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Ultramoll PP mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	193
5.70	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Ultramoll PP mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	193
5.71	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Ultramoll PP mit Diamant-ATR-Technik	194
5.72	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Disflammol DPK mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	195
5.73	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Disflammol DPK mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	195
5.74	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Disflammol DPK mit Diamant-ATR-Technik	196
5.75	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Disflammol DPO mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	197
5.76	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Disflammol DPO mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	197

5.77	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Disflammod DPO mit Diamant-ATR-Technik	198
5.78	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Reofos 50 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	199
5.79	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Reofos 50 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	199
5.80	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Reofos 50 mit Diamant-ATR-Technik	200
5.81	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Drapex 39 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	201
5.82	Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Drapex 39 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Weichmacher-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	201
5.83	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Drapex 39 mit Diamant-ATR-Technik	202
5.84	Parameter für die Bibliothekskalibration der unterschiedlichen Weichmacher-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik	203
5.85	Überprüfung der Bibliothekskalibration für alle 8 Weichmacher-Sorten mit der Diamant-ATR-Technik	204
5.86	Überprüfung der Bibliothekskalibration mit 3 Weichmacher-Mischungen an Hand der Diamant-ATR-Technik	205
5.87	Zur Verfügung stehende anorganischen Additiv-Sorten	206
5.88	t-Verteilungswerte der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten . . .	217

5.89	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Antimon Bluestar mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	218
5.90	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Antimon Bluestar mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	218
5.91	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Antimon Bluestar mit Diamant-ATR-Technik	220
5.92	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Antimon EMB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	220
5.93	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Antimon EMB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	221
5.94	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Antimon EMB mit Diamant-ATR-Technik	221
5.95	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Firebrake ZB mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	222
5.96	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Firebrake ZB mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	222
5.97	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Firebrake ZB mit Diamant-ATR-Technik	223
5.98	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Juralin MJ 3 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	224
5.99	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Juralin MJ 3 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	224

5.100	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Juralin MJ 3 mit Diamant-ATR-Technik	225
5.101	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Martinal OL 104/LE mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	226
5.102	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Martinal OL 104/LE mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	226
5.103	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Martinal OL 104/LE mit Diamant-ATR-Technik	227
5.104	Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Tiona mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	228
5.105	Ergebnisse des Vergleichs des Mittelwertspektums von Tiona mit allen Einzelspektren der jeweils anderen anorganischen Additiv-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	228
5.106	Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Tiona mit Diamant-ATR-Technik	229
5.107	Parameter für die Bibliothekskalibration der unterschiedlichen anorganischen Additiv-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik	230
5.108	Überprüfung der Bibliothekskalibration für die anorganischen Additiv-Sorten mit der Diamant-ATR-Technik	230
5.109	Zur Verfügung stehende Haftvermittler-Sorten	232
5.110	t-Verteilungswerte der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten	238
5.111	Maximale (K_{max}), minimale (G_{min}), mittlere (K_{MW}) Korrelationskoeffizienten und untere Vertrauensgrenzen (G_{min}) der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 2350 bis 2150 cm^{-1}	241

5.112 Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von KU 2001 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	242
5.113 Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von KU 2001 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	242
5.114 Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von KU 2001 mit Diamant-ATR-Technik	243
5.115 Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von KU 2007 mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	244
5.116 Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von KU 2007 mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	244
5.117 Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von KU 2007 mit Diamant-ATR-Technik	245
5.118 Ergebnisse des Vergleichs aller Einzelspektren von Reomas mit den Mittelwertspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	246
5.119 Ergebnisse von Vergleich des Mittelwertspektums von Reomas mit allen Einzelspektren der jeweils anderen Haftvermittler-Sorten über den Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 540 cm^{-1}	246
5.120 Grenzkorrelationskoeffizienten und P -Wert für die Identifizierung von Reomas mit Diamant-ATR-Technik	247
5.121 Parameter für die Bibliothekskalibration der unterschiedlichen Haftvermittler-Sorten an Hand der Diamant-ATR-Technik	248
5.122 Überprüfung der Bibliothekskalibration für die Haftvermittler-Sorten mit der Diamant-ATR-Technik	249

6.1	Güte der Diskriminierung unterschiedlicher Sorten innerhalb einer Stoffklasse mit Hilfe der Cluster-Analyse (Q_{Clu}) und der Compare-Methode (Q_{Comp}) . .	251
-----	---	-----